

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский государственный университет»

На правах рукописи

Магдалинова Наталья Александровна

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

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иваново – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	6
Введение.....	9
Глава 1. Металлсодержащие углеродные наноматериалы (Обзор литературы).....	25
1.1. Структура углеродных наноматериалов.....	25
1.2. Получение активированного угля и углеродных наноматериалов.....	33
1.2.1. Методы синтеза активированного угля.....	33
1.2.2. Методы синтеза фуллереновой черни, углеродных нановолокон и нанотрубок.....	34
1.2.3. Методы синтеза графенсодержащих материалов.....	41
1.2.4. Методы синтеза наноалмазов.....	42
1.3. Функционализация углеродных наноматериалов.....	43
1.4. Получение металлсодержащих углеродных наноматериалов.....	45
1.5. Применение металлсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях гетерогенного катализа.....	52
1.5.1. Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидрировании нитросоединений.....	55
1.5.2. Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидрировании непредельных органических соединений.....	65
1.5.3. Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидродегалогенировании галогенсодержащих органических соединений.....	82
1.6. Структура активных металлоцентров в металлсодержащих катализаторах и их роль в процессах гидрогенизации.....	94
1.6.1. Кластеры платины и их каталитическая активность в гидрировании.....	98

1.6.2. Кластеры палладия и их каталитическая активность в гидрировании.....	108
1.7. Заключение к Главе 1.....	118
Глава 2. Экспериментальная часть.....	120
2.1. Используемые вещества и растворители.....	120
2.2. Синтез катализаторов реакций гидрогенизации.....	122
2.2.1. Методика синтеза катализаторов на основе многостенных углеродных нанотрубок.....	122
2.2.2. Методика синтеза катализаторов на основе фуллереновой черни.....	122
2.2.3. Методика синтеза катализаторов на основе углеродных нановолокон.....	123
2.2.4. Методика синтеза катализаторов на основе наноалмазов.....	125
2.2.5. Методика синтеза катализаторов на основе оксида графита..	126
2.2.6. Методика синтеза катализатора на основе активированного угля.....	128
2.2.7. Методика синтеза катализатора на основе активированного угля, функционализированного этилендиамином.....	129
2.3. Методики каталитических испытаний.....	129
2.4. Методы исследования.....	133
2.4.1. Элементный CHNS/O анализ.....	133
2.4.2. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.....	133
2.4.3. Рентгенофазовый анализ.....	133
2.4.4. Рентгеноспектральный микроанализ и рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.....	134
2.4.5. Метод БЭТ для определения площади поверхности.....	135
2.4.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	136
2.4.7. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия	

и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	137
2.4.8. ИК и КР спектроскопия.....	138
2.4.9. Методы анализа продуктов реакций гидрогенизации.....	138
2.5. Определение кинетических и активационных параметров реакций гидрогенизации.....	144
2.5.1. Расчет констант скорости гидрирования.....	144
2.5.2. Расчет активационных параметров реакций.....	146
2.6. Методика проведения квантово-химических расчетов.....	147
Глава 3. Характеристики исследуемых платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов.....	149
3.1. Платиносодержащие образцы на основе углеродных нанотрубок, нановолокон и фуллереновой черни.....	149
3.2. Платино- и палладийсодержащие образцы на основе наноалмазов...	153
3.3. Палладийсодержащие образцы на основе графенсодержащего материала.....	155
3.4. Заключение к Главе 3.....	162
Глава 4. Восстановление ароматических нитросоединений в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов.....	163
4.1. Жидкофазное гидрирование нитробензола.....	163
4.1.1. Влияние природы металла и структурных характеристик носителя.....	163
4.1.2. Стабильность платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в гидрировании нитробензола.....	172
4.2. Жидкофазное гидрирование замещенных ароматических нитросоединений.....	178
4.2.1. Гидрирование <i>para</i> -замещенных нитроаренов.....	178
4.2.2. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности нитроаренов в гидрировании.....	180

4.2.3. Жидкофазное гидрирование 5-нитросалициловой кислоты...	184
4.3. Жидкофазное гидрирование нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов.....	186
4.4. Заключение к Главе 4.....	189
Глава 5. Гидродегалогенирование органических соединений в присутствии металлсодержащих углеродных наноматериалов.....	193
5.1. Гидродегалогенирование галогенаренов.....	193
5.1.1. Гидродегалогенирование моногалогенбензолов.....	193
5.1.2. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности моногалогенбензолов в гидродегалогенировании.....	199
5.1.3. Гидродегалогенирование дихлорбензолов.....	200
5.1.4. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности дихлорбензолов в гидродегалогенировании.....	205
5.2. Гидродегалогенирование тетрагалометана.....	206
5.2.1. Жидкофазное гидродегалогенирование тетрагалометана в присутствии палладиевых катализаторов.....	206
5.2.2. Квантово-химическое моделирование гидродегалогенирования тетрагалометана на поверхности кластера палладия.....	211
5.3. Заключение к Главе 5.....	216
Глава 6. Гидрирование органических соединений с двойными связями C=C и C=N в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов.....	219
6.1. Гидрирование непредельных органических соединений.....	219
6.1.1. Влияние природы платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов на их активность в гидрировании непредельных органических соединений.....	219
6.1.2. Реакционная способность непредельных органических соединений в гидрировании: квантово-химический подход.....	229

6.2. Гидрогенизационное аминирование в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов.....	234
6.3. <i>One-pot</i> синтез 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1 <i>H</i> -феноксазинов.....	240
6.3.1. Восстановительная циклизация нитрофенокси- циклогексанонов в присутствии палладиевых катализаторов.....	240
6.3.2. Квантово-химическое моделирование восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов.....	242
6.3.3. Прогнозирование биологической активности 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1 <i>H</i> -феноксазинов с применением PASS Online.....	247
6.4. Заключение к Главе 6.....	249
Заключение.....	252
Благодарности.....	256
Список литературы.....	257
Приложения.....	317

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АК – акриловая кислота

АС – аллиловый спирт

АУ – активированный уголь (С)

ББ – бромбензол

БЭТ – низкотемпературная азотная порометрия, приближение Брунауэра-Эммета-Теллера

ВОГ – восстановленный оксид графена

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

Г-1 – 1-гексен

ГГ – гидразин-гидрат

ГД – гидродегалогенирование

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ГКА – гидрокоричный альдегид

ГКС – гидрокоричный спирт

ГСМ – графенсодержащий материал

ГХБ – гексахлорбензол

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка

ДИВ – деионизированная вода

ДДТ – 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан (инсектицид)

ДМФА – диметилформамид

ДНА – детонационные наноалмазы

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСУНТ – двухслойные углеродные нанотрубки

ДХБ – дихлорбензолы

ДХФ – дихлорфенолы

ДЭТА – диэтилентриамин

$E_{\text{адс}}$ – энергия адсорбции

ИЖ – ионная жидкость

ИК-Фурье – инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

КА – коричный альдегид

КК – коричная кислота
КР – спектроскопия комбинационного рассеяния или Рамановская спектроскопия
КС – коричный спирт
МК – метакриловая кислота
ММЭ – метод микроэмульсии
МО – молекулярная орбиталь
МСУНТ – многослойные углеродные нанотрубки
НА – наноалмазы
НБ – нитробензол
НГУ – наноглобулярный углерод
НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
НЧ – наночастицы
ОГ – оксид графена
ОСУНТ – однослойные углеродные нанотрубки
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ПХБ – полихлорбифенилы
ПМВ – пористые металловолокна
ПЭГ – полиэтиленгликоль
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РФА – рентгенофазовый анализ
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ТГФ – тетрагидрофуран
1,3,5-ТХБ – 1,3,5-трихлорбензол
2,4,8-ТХДФ – 2,4,8-трихлордибензофуран
ТЭТА – триэтилететрамин
УЗ – ультразвук
УНВ – углеродные нановолокна
УНМ – углеродные наноматериалы

УНТ – углеродные нанотрубки
ФЧ – фуллереновая чернь
ХБ – хлорбензол
ХФ – хлорфенол
ЦГ – циклогексен
ЦГЛ – циклогексанол
ЦГН – циклогексанон
ЧХУ – четыреххлористый углерод
ЭГ – этиленгликоль
ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
ЭДА – этилендиамин
Alk – алкил
Ar – арил
bipy – 2,2'-бипиридил
CVD – химическое осаждение из газовой фазы
dba – дибензилиденацетон
DFT – Density Functional Theory – теория функционала плотности
EDX – Energy-dispersive X-ray spectroscopy – энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ
Hal – галоген
imH – имидазол
M – металл
PCM – Polarizable Continuum Model – модель поляризованного континуума
QSPR – Quantitative Structure – Property Relationship – количественное соотношение структура – активность
S – субстрат
TOF – turnover frequency – частота оборотов реакции
TON – turnover number – число оборотов реакции
ZPE – Zero-point energy – энергия нулевых колебаний

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на обилие имеющихся каталитических систем, проблема поиска новых высоко активных и селективных катализаторов для разных химических реакций до сих пор практически значима и актуальна. К каталитическим реакциям относится и одна из основных реакций органического синтеза – гидрогенизация органических соединений молекулярным водородом, который в обычных условиях инертен. Каталитическая гидрогенизация и ее частные случаи – гидрогенизационное аминирование карбонильных соединений и гидродегалогенирование галогенпроизводных углеводородов – являются перспективными способами получения различных органических соединений в мягких условиях с высокими выходами. Гидродегалогенирование – перспективный и наиболее безопасный способ утилизации отработанных галогенпроизводных соединений (гербициды, трансформаторные масла, четыреххлористый углерод и др.), важный для решения экологических задач. Получаемые в ходе гидрогенизации азотсодержащих соединений амины разнообразного строения и их производные используются в качестве полупродуктов в синтезе красителей, люминофоров, стабилизаторов полимеров, присадок к топливам и маслам, жидких кристаллов и биологически активных соединений для разработки новых медицинских препаратов.

Основными требованиями, предъявляемыми к промышленным катализаторам, являются экономичность, экологичность и энергоэффективность, которые взаимодополняемы и определяются активностью, селективностью и стабильностью катализаторов. В большинстве случаев активность и селективность катализаторов снижаются в ходе реакций, что связано с протеканием нецелевых взаимодействий активных металлоцентров с молекулами реакционной массы, приводящих к их блокированию или отравлению. Именно металлоцентры играют определяющую роль в каталитических процессах, поэтому от их природы, дисперсности и доступности для молекул реагентов зависит активность и селективность

катализаторов. Также важно снижение содержания активного металла, как правило, дорогостоящего для удешевления катализаторов.

В этой связи прогресс в получении новых носителей с упорядоченной структурой способствует созданию новых катализаторов гидрогенизации органических соединений с высокой активностью, селективностью и стабильностью.

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. Металлосодержащие (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 им. 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 А. 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 АВЦП «Развитие механизмов интеграции Ивановского государственного университета и Института проблем химической физики РАН», проект РНП.2.2.1.1.7181 (2006–2008 гг.), 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 металлосодержащих 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 нитрофеноксциклогексанонов 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 триэтилентетрамином, 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 нитрофеноксициклогексанонов.

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

металлсодержащих 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) (ЭМВ-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, определяемые 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 гидродехлорирования 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 нитрофеноксикиклогексанонов 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» (Плёс, 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, изучение 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 нитрофеноксиклогексанонов 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.

Глава 1. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (Обзор литературы)

1.1. Строение углеродных наноматериалов

Наиболее широко используемыми гетерогенными катализаторами являются палладиевые катализаторы, нанесенные на углеродные носители. В присутствии этих катализаторов проводится примерно 75% реакций гидрирования различных органических соединений в синтезе красителей, компонентов парфюмерно-косметических средств, ПАВ, биологически активных и лекарственных веществ.

Как известно, углерод имеет несколько аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерен, углеродные нанотрубки и др. [1, 2]. В Таблице 1.1 представлены сравнительные характеристики некоторых углеродных наноматериалов, используемых для закрепления активных металлов: фуллереновой черни (ФЧ), углеродных нановолокон (УНВ), углеродных нанотрубок (УНТ), графена, наноалмазов (НА), а также активированного угля (АУ), который используется в качестве носителя металлов наиболее широко.

Активированный уголь по структуре относится к группе микрокристаллических разновидностей углерода, поскольку размер углеродных кристаллитов составляет 1–3 нм. Слои в АУ беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном их плоскости (Рисунок 1.1), в отличие от графита. Расстояние между слоями в АУ (0,344–0,365 нм) больше, чем у графита (0,3354 нм). Помимо графитовых кристаллитов АУ содержит 1/3–2/3 аморфного углерода.

АУ представляет собой пористое вещество; в нем различают макро-, мезо- и микропоры в соответствии с их линейными характеристиками (Таблица 1.1). Микропоры, соизмеримые по размерам с адсорбируемыми молекулами, играют определяющую роль в процессах адсорбции на АУ,

протекающих преимущественно по механизму объемного заполнения. В супермикропорах (промежуточные области на поверхности АУ между микропорами и мезопорами) адсорбция происходит также по указанному механизму. В этой области адсорбционные свойства микропор постепенно вырождаются, а проявляются адсорбционные свойства мезопор. Объем в мезопорах сначала заполняется молекулами адсорбата с образованием адсорбционных слоев (полимолекулярная адсорбция) и завершается по механизму капиллярной конденсации. Макропоры играют роль транспортных каналов, по которым молекулы вещества проникают к адсорбционному пространству гранул АУ.



Рисунок 1.1. Усредненная структура активированного угля [3].

Наибольшую часть поверхности АУ составляют микро- и мезопоры, вносящие наибольший вклад в его адсорбционные свойства. Микропоры хорошо адсорбируют молекулы небольшого размера, а мезопоры – более крупные органические молекулы и частицы с коллоидной степенью дисперсности. Структура пор АУ зависит от исходного сырья, используемого для получения носителя. АУ, получаемые из ореховой скорлупы (кокосовой, из косточек некоторых плодовых культур), характеризуются большей долей микропор, а АУ, полученные из каменного угля – большей долей мезопор. АУ на основе древесного сырья содержат большую долю макропор. Кроме этого, АУ могут иметь разную степень развития супермикропор.

Таблица 1.1

**Сравнительные характеристики активированного угля
и углеродных наноматериалов**

Углерод- ный материал	Тип гиб- ридиза- ции С	Элементный состав	Строение	$S_{уд}$, м ² /г	Функцио- нальные группы
АУ	sp ²	С – 93–94%, Н – 0,7–1,0%, О – 4,7–6,0% и небольшое количество неорганических элементов [3]	кристаллиты – 1–3 нм; - микропоры: $X \leq 0,6$ –0,7 нм, объем – 0,20–0,60 см ³ /г; - супермикропоры: 0,6–0,7 < X < 1,5–1,6 нм, объем 0,15–0,2 см ³ /г; - мезопоры: 1,5–1,6 < X < 100–200 нм, объем – 0,02–0,10 см ³ /г; макропоры: X > 100–200 нм, объем – 0,2–0,8 см ³ /г	500–1500 (в ряде случаев – до 1800–2200)	-ОН, >C=O, -COOH
ФЧ	sp ²	С	нанокристаллиты, образующие сферические частицы диаметром 5–10 нм и больше	287 [4]	нет; после обработки окислителями: -ОН, >C=O, -COOH [4, 5]
УНВ, УНТ	sp ²	С	диаметр УНТ – 50–60 нм, диаметр внутренней полости УНТ – 10–20 нм, толщина стенки – 15–20 нм; диаметр МСУНТ и УНВ составляет 20–200 нм, длина может достигать 3–7 мкм	90–1300	нет; после обработки окислителями: -ОН, >C=O, -COOH [6]
Графен; оксид графена	sp ² ; sp ³	С	длина связи С–С 0,14 нм, расстояние между слоями 0,34 нм	2680 [2]	нет; -ОН, >C=O, -COOH и др.
НА	sp ³	С _{общ} – 80–88%; О – 10%; Н – 0,5–1,0%; N – 2–3%; Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и др. (оксиды, соли карбиды) – 0,5–8,0% [7]	поликристаллы размером 200 нм, состоящие из кристаллических наноалмазных зерен размером 1–10 нм	200–400	-ОН, >C=O, -COOH, -NH ₂ , метильные и метиленовые (незначительно) [8]

Примечание. X (полуширина – для щелевидной модели пор, радиус – для цилиндрической или сферической моделей пор) [3]; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности.

В порах АУ действует межмолекулярное притяжение, приводящее к возникновению адсорбционных сил (Ван-дер-Ваальсовы силы), которые способны удерживать молекулы на поверхности. Это процесс физической адсорбции, которая является обратимой. Однако между адсорбируемыми веществами и поверхностью АУ могут возникать и химические взаимодействия. Это химическая адсорбция или хемосорбция, в результате которой адсорбируемое вещество связано с поверхностью химическими связями, изменяющими химические свойства адсорбата. Хемосорбция не обратима.

Благодаря наличию огромного количества пор АУ имеет очень большую удельную поверхность (Таблица 1.1), вследствие чего обладает высокой адсорбционной способностью.

Фуллереновая чернь, или фуллереновая сажа, (не то же, что фуллеренсодержащая сажа [9]) – это нерастворимый остаток после экстракции фуллеренов из продукта электродугового или лазерного испарения графита, т.е. побочный продукт, отход получения фуллеренов [4]. Поэтому основными структурными единицами ФЧ являются графитоподобные нанокристаллиты в виде дефектных и искаженных пачек гексагональных углеродных сеток протяженностью 2–3 нм и более, толщиной – 1,0–1,7 нм [5]. В отличие от АУ, в ФЧ из кристаллитов формируются сферические частицы диаметром примерно от 5–10 нм и больше, которые могут агрегироваться в цепочки, спирали, грозди и т.д. размером 40–50 нм. Присутствуют также аморфный углерод и гетероатомы. Строение ФЧ включает одну двойную связь на 3–5 атомов углерода (Рисунок 1.2) [4].

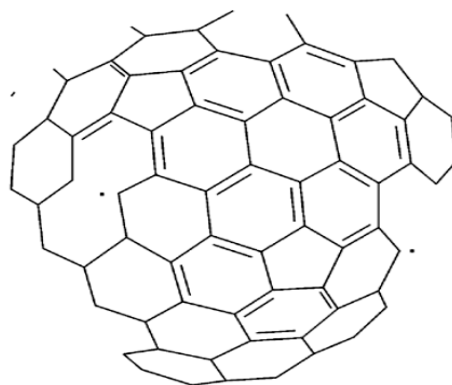


Рисунок 1.2. Радикалы (обозначены точками) и двойные связи в строении фуллереновой черни [4].

Углеродные нановолокна и **углеродные нанотрубки** – это протяженные наноструктуры, основу которых составляют графеновые слои. **Графен** представляет собой двумерную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 -связей, как в графите и активированном угле, в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Гибридные орбитали атомов углерода участвуют в образовании C–C σ -связей, не гибридные орбитали атомов углерода – в образовании C–C π -связей, при этом формируется общее π -электронное облако над и под графеновой плоскостью. Морфологические разновидности УНВ и УНТ представлены в Таблице 1.2 и на Рисунке 1.3.

УНВ построены из очень большого количества графеновых слоев, уложенных под определенным углом относительно оси волокна. В зависимости от ориентации графеновых слоев в нитевидном углероде относительно оси растущей нити различают плоскопараллельные, коаксиально-конические и коаксиально-цилиндрические. Расстояние между графеновыми плоскостями в стопках соответствует межплоскостному расстоянию в графите (0,34 нм). В случае других морфологических форм межплоскостное расстояние графеновых элементов может отличаться и составлять более 0,34 нм. Длина УНВ может достигать нескольких микрон, а диаметр может варьироваться от 10 до 200 нм.

Морфологические виды углеродных наноструктур [6]

Порядок структуры	Однослойные наноструктуры	Многослойные наноструктуры	Нановолокна
Первичные	ахиральные: - «кресло», - «зигзаг»; хиральные; полигонизированные; сплюснутые	«русская матрешка», рулон, «папье-маше»	«стопка монет», бамбукообразные «рыбья кость», аморфные, бусообразные, булавообразные, змеевидные, спиральные, «ламповые стекла»
Вторичные	упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, нанобумага	упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, древовидные, спрутообразные, «трубка в трубке», нанобумага, гранулы	ленты, двойные спирали, нанобумага, «рыбья чешуя», «клубок червей», «вареные спагетти», гранулы
Третичные	жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц, «бакижемчуг»	жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц	нанобумага из вторичных частиц

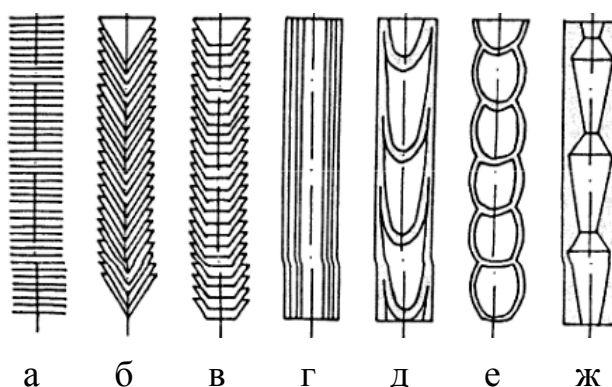


Рисунок 1.3. Морфологические разновидности УНВ и УНТ: а – нановолокно «столбик монет»; б – нановолокно «елочной структуры» (стопка конусов, «рыбья кость»); в – нанотрубка «стопка чашек» («ламповые абажуры»); г – нанотрубка «русская матрешка»; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями [10].

В УНТ графеновые плоскости свернуты в цилиндр в один или несколько слоев и заканчиваются обычно полусферической головкой. В зависимости от способа свертывания графеновых листов существуют три формы УНТ (Рисунок 1.4): ахиральные двух типов «кресло» (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси УНТ) и «зигзаг» (при параллельном положении к оси УНТ) и хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°). В отличие от плоского графенового листа в УНТ общее р-электронное облако деформировано, является сжатым внутри трубки и, напротив, растянутым по внешней поверхности. Степень деформирования тем больше, чем меньше диаметр нанотрубки. Это отражается на прочности связей: чем больше искривление поверхности нанотрубки, тем меньше степень перекрывания р-орбиталей, выше химическая реакционная способность нанотрубки. По количеству слоев УНТ делятся на однослойные (ОСУНТ), двухслойные (ДСУНТ) и многослойные (МСУНТ). Расстояние между слоями также составляет 0,34 нм. В зависимости от условий синтеза и формируемой морфологии удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) УНТ – 90–1300 м²/г. Диаметр нанотрубки равен 50–60 нм, а диаметр ее внутренней полости – 10–20 нм, толщина стенки – 15–20 нм. Диаметр МСУНТ составляет 20–200 нм, длина может достигать 3–7 мкм [11].

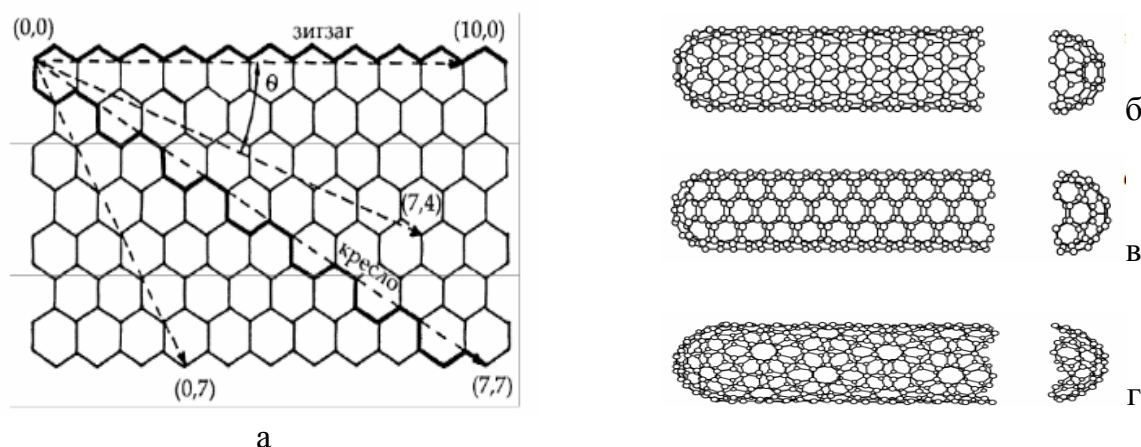
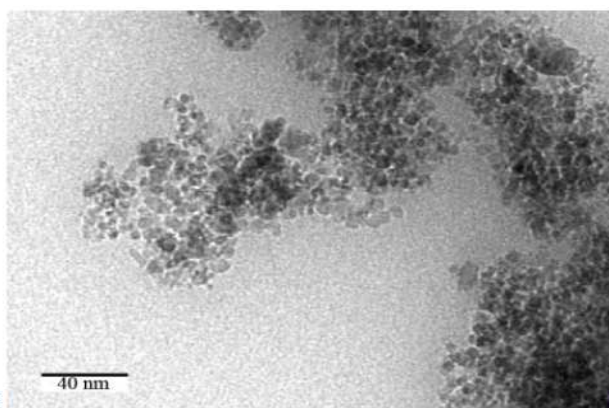


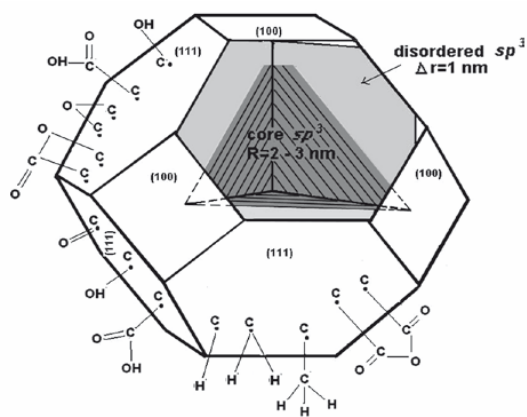
Рисунок 1.4. Модельное представление процесса образования УНТ путем свертки графенового листа: а – индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок, б – конформация «зигзаг», в – конформация «кресло», г – хиральная конформация [10, 12].

УНВ и УНТ обладают высокой склонностью к агломерированию и на надмолекулярном уровне формируют очень прочные агломераты.

Наноалмазы в отличие от выше описанных углеродных материалов представляют собой углеродные поликристаллы величиной 200 нм, состоящие из кристаллических наноалмазных зерен размером ~4–5 нм, с кристаллической решеткой типа алмаза (sp^3 -гибридизация) (Рисунок 1.5, а). Поверхность наноалмазов имеет множество дефектов и покрыта различными функциональными группами. Первичный кластер наноалмаза имеет размер 1–10 нм [7, 13–15]. В настоящее время наиболее признанной является модель его строения, согласно которой внутри кластера находится алмазное ядро (остов, атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации), включающее в себя 70–90% атомов углерода кластера и имеющее размер 40–60 Å. Вокруг ядра располагается промежуточная неоднородная оболочка из аморфного углерода, которая может включать 10–30% атомов углерода кластера в состоянии sp^2 -гибридизации и несколько гетероатомов, попавших в оболочку в результате детонационного синтеза [15]. Толщина этой оболочки может быть от 4 до 10 Å. Далее идет поверхностный слой, содержащий помимо углерода гетероатомы (около 10% от массы частицы), большинство из которых составляют атомы кислорода, представленные в виде широкого спектра функциональных групп (Рисунок 1.5, б) [7, 13, 14].



а



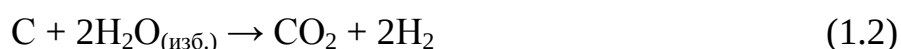
б

Рисунок 1.5. Микрофотография образца НА по данным просвечивающей электронной микроскопии [16] (а) и схематическая модель структуры НА в виде усеченного октаэдра [14] (б).

1.2. Получение активированного угля и углеродных наноматериалов

1.2.1. Методы синтеза активированного угля

АУ получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения: каменноугольного и нефтяного кокса (марки активированного угля АР, АГ-3, АГ-5, СКТ и др.), древесного угля (марки активированного угля БАУ-А, ОУ-А, ДАК и др.), торфа, скорлупы кокосовых орехов (РНО М200, КАУСОРБ) и других материалов. Для производства АУ используют печи различного типа и конструкции: горизонтальные и вертикальные роторные печи, шахтные, многополочные, а также реакторы с кипящим слоем. Измельченное углеродсодержащее сырье (размер частиц 3–5 см) обжигают при высокой температуре в инертной атмосфере без доступа воздуха для удаления летучих веществ – карбонизация (пиролиз), в результате которой формируется каркас будущего АУ – первичная прочность и пористость. Далее карбонизированный уголь, обладающий малой площадью поверхности и размером пор, а, соответственно, и плохими адсорбционными свойствами, подвергают активации – вскрытию пор, находящихся в углеродном материале в закрытом состоянии. Активацию проводят или термохимически (ZnCl_2 , K_2CO_3 , 400–600 °С, или перегретым водяным паром (700–900 °С) и оксидом углерода (IV). Во втором случае активация карбонизированного угля протекает по следующим реакциям [17]:



При дальнейшей термохимической активации образуется грубопористый АУ, а при паровой активации – мелкопористый АУ. Последний применяется как катализатор, например, в реакциях окисления, галогенирования, дегидрохлорирования, дегидратации, полимеризации и др., и как носитель катализаторов, благодаря наличию на поверхности АУ

большого количества кислородсодержащих функциональных групп, на что указывает элементный состав АУ (Таблица 1.1).

1.2.2. Методы синтеза фуллереновой черни, углеродных нановолокон и нанотрубок

Углеродные наноматериалы (УНВ, УНТ, ФЧ) получают следующими методами, которые подробно описаны в работах [2, 5, 6, 10, 11, 18–26]:

1. электродуговое распыление графитового электрода,
2. лазерное испарение графита (абляция),
3. облучение графита электронами или пучком ионов,
4. электролитический,
5. CVD (chemical vapor deposition) метод синтеза на поверхности металла;
6. пиролиз углеводородов.

Основу первых четырех методов составляет процесс возгонки–десублимации графита, отличие заключается в разных способах подвода тепла. Последние два метода широко применяются в промышленных и лабораторных установках. Преимущества указанных методов заключаются в большом числе возможных исходных реагентов (метан, этилен, ацетилен, бензол; азот, водород, аргон и др.), катализаторов (Ni, Co, Cu, Fe), и способов ведения процессов. Кроме этого, указанные методы предполагают использование источников углерода с низкой стоимостью, относительно мягкие условия проведения процессов (400–1000 °С) [6, 20, 21] по сравнению с методами 1–4, где необходимым является нагревание до высоких температур (3000–4000 К) [6]. Помимо сказанного выше, УНМ, полученные методами 1–4, необходимо очищать от других форм углерода. Например, сажа, полученная лазерно-термическим методом, помимо 30–35% УНТ, включает около 20% аморфного углерода, 12–15% фуллеренов, 12–15% углеводородов, 5–10% графитизированных наночастиц, до 10% металлов (Со

и Ni), 1–2% кремния [10]. Очистку проводят путем обработки УНМ кислотой при повышенных температурах, отжигом и другими методами [11].

Метод электродугового распыления остается самым востребованным для получения фуллеренов, не содержащих кислород. После извлечения фуллеренов из смеси продуктов остается фуллереновая чернь [5, 26].

Существенное влияние на рост углеродных наноструктур определенного типа и диаметра оказывают условия получения УНВ и УНТ: температура синтеза; форма каталитических частиц и состав катализатора; состав и расход газовой смеси и т.д. Так, при пиролизе углеводородных смесей при 500 °С в присутствии гидридов интерметаллических соединений LaNi_2H_x , LaNi_3H_x и LaNi_5H_x образуются преимущественно волокна, сложенные в виде плоскопараллельных графеновых слоев («стопка») или вложенных друг в друга конусов («елка») (Рисунок 1.6, а, б). Характерным отличием таких волокон является большой диаметр, который находится в интервале 100–200 нм и может достигать 400 нм и более (Таблица 1.3, п. 1). При 700 °С в присутствии Mg_2NiH_x в качестве катализатора образуются преимущественно конусные волокна в виде вложенных друг в друга усеченных пирамид («рыбий хребет») (Рисунок 1.6, в). Отличительной чертой этих волокон является то, что их диаметр существенно меньше (20–40 нм), а ширина канала может достигать 10–15 нм. При 750 °С в образцах сажи наблюдаются нановолокна, закрученные в виде пространственных спиралей (Рисунок 1.6, г), появление которых объясняется диффузией углерода в объеме металлической частицы катализатора. При взаимодействии углеводорода с Mg_2NiH_x также образуются графит, металлический Ni и тройной карбид MgNi_3C [20].

При получении УНВ пиролизом этилена при температурах 500–750 °С использовались катализаторы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или Co/SiO_2 (3 масс. % Co) (Таблица 1.3, п. 2, Рисунок 1.7). Из данных Таблицы 1.3 видно, что катализатор $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ более эффективен для синтеза УНВ, чем Co/SiO_2 [20].

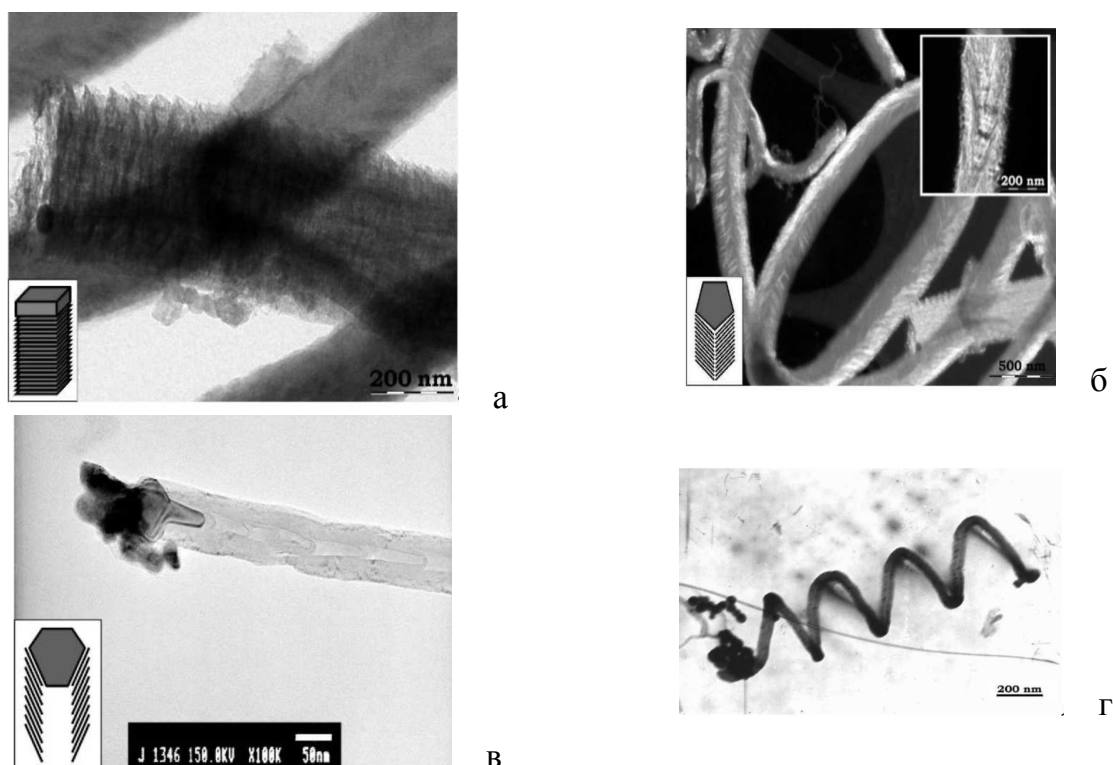


Рисунок 1.6. Микрофотографии УНВ, полученных при разных температурах пиролиза: а – УНВ «стопка», 500 °С; б – УНВ «ёлка», 500 °С; в – УНВ «рыбий хребет», 700 °С; г – УНВ «спираль», 750 °С [20].

Таблица 1.3

Характеристики УНВ, полученных методом пиролиза*

№ п/п	Условия получения	$S_{уд}$, м ² /г, метод анализа	d, нм	Лит-ра
1	C_2H_4 или $CH_4:H_2:Ar$, катализатор (порошки металлов, $LaNi_2H_x$, $LaNi_3H_x$ и $LaNi_5H_x$), 500 °С	–	100–200 и до 400	[20]
	Mg_2NiH_x , 700 °С		20–40, 200–300	
2	C_2H_4 , кат. $Co(3 \text{ масс. \%})/Al_2O_3$, 500 °С	–	40–50	[20]
	Co/Al_2O_3 , 750 °С		8–10, 20–30	
3	Пропан-бутановая фракция, катализатор Ni/MgO	130, ДСК	100–400 и более	[21]
4	$C_2H_4:H_2=1:1,75$, Ar (18% по объему), катализатор LaN_5 , 700 °С	59, ДСК		[21]
5	$C_2H_4:H_2:Ar=1,5:3:1$, катализатор Pt/MgO , полученный методом осаждения	110, ПЭМ	10–50	[27]
6	$C_2H_4:H_2:Ar=1,5:3:1$, катализатор Pt/MgO , полученный методом импрегнирования	210, ПЭМ	10–40	[27]

№ п/п	Условия получения	$S_{уд}$, м ² /г, метод анализа	d, нм	Лит- ра
7	$C_2H_4:H_2:Ar=1,5:3:1$ на катализаторе Pt/MgO, полученного методом соосаждения	230, ПЭМ	10–40	[27]
8	CO/H ₂ , катализатор Ni/SiO ₂	214, БЭТ	10	[28,29]
9	C_2H_4/H_2 , катализатор Ni	54, БЭТ	70	[28,29]

Примечание. * $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, d – диаметр нановолокон, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

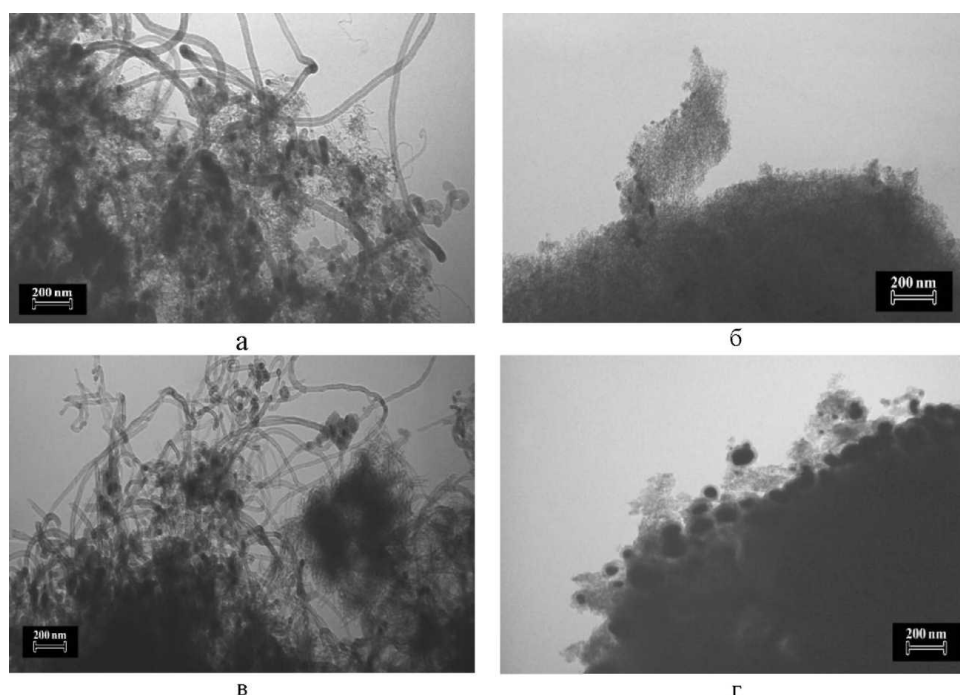


Рисунок 1.7. Микрофотографии продуктов пиролиза этилена, полученных на Co/Al₂O₃ (а, в) и на Co/SiO₂ (б, г): а, б – при 500 °C; в, г – при 750 °C [20].

В работе [21] УНВ были получены пиролитическим синтезом пропан-бутановой смеси на катализаторе Ni/MgO (УНВ-1, Таблица 1.3, п. 3) и смеси этилена и водорода в присутствии аргона и катализатора LaNi₅ (УНВ-2, Таблица 1.3, п. 4). При исследовании синтезированных образцов УНВ было выявлено, что образец УНВ-1 содержит аморфный углерод, что является следствием его более высокой удельной поверхности (Таблица 1.3, п. 3) по сравнению с УНВ-2 (Таблица 1.3, п. 4), что дает бóльшую возможность для закрепления платины на УНВ.

В работе [27] для синтеза УНВ был использован катализатор Pt/MgO, полученный тремя методами: осаждением, импрегнированием, соосаждением (Таблица 1.3, п. 5, 6, 7 соответственно). Оказалось, что нановолокна, полученные на катализаторе, синтезированном методами импрегнирования и соосаждения, обладают большей удельной поверхностью, чем в присутствии Pt/MgO, синтезированного осаждением.

Синтез УНВ в работах [28, 29] проводился в присутствии катализаторов Ni/SiO₂ и Ni. Из Таблицы 1.3, п. 8, 9 видно, что образцы УНВ, полученные в присутствии катализатора Ni/SiO₂ из синтез-газа, имеют большую площадь поверхности и меньший диаметр нановолокон (10 нм) по сравнению с УНВ, синтезированными из смеси C₂H₄-H₂ на незакрепленном Ni в качестве катализатора. Таким образом, первый метод более предпочтителен для получения УНВ с целью использования их в качестве носителей для металлов.

В работе [30] получены спиральные УНВ методом разложения газообразного ацетилен, катализируемого Pd₂(dba)₃ (dba – дибензилиденацетон) на молекулярных ситах (Linde 13X, размер пор 10 Å). Было обнаружено, что синтез УНВ спиральной структуры очень чувствителен к температуре реакции. Они образуются только в узком температурном диапазоне, при 700 °С. При 650 °С спиральных УНВ не обнаружено, а при 750 °С их выход был незначителен [30].

В работе [31] изучены УНВ, получаемые разложением углеводородов или диспропорционированием СО с использованием катализаторов, содержащих металлы VIII группы или их сплавы. Было установлено, что в зависимости от типа катализатора, исходного газа и условий осуществления процесса УНВ могут иметь различную морфологию, химию поверхности, обладать теми или иными структурными, текстурными и другими свойствами. Образцы УНВ получали при разложении природного газа (содержание метана выше 95%), предварительно проводя очистку от

сернистых соединений и осушку от паров воды. Исходные образцы УНВ являлись преимущественно мезопористыми гранулами неправильной формы и практически не содержали микропор. Мезопоры представляли собой свободные пространства между переплетающимися волокнами, микропоры – достаточно крупные дефекты на поверхности волокон. Из данных, представленных в Таблице 1.4, видно, что у всех трех типов УНВ с повышением температуры происходит уменьшение удельной поверхности, например, удельная поверхность образцов 4 и 8 более чем в 2 раза меньше, чем у исходных образцов углерода. Для необработанного третьего образца после обработки при 2600 °С не наблюдалось такого значительного уменьшения поверхности. Авторы предполагают, что наблюдаемое уменьшение удельной поверхности связано с процессом частичной перекристаллизации углерода, в результате которого устраняются поверхностные дефекты и исчезают наиболее тонкие волокна. Авторы отмечают, что на этот процесс влияет также структура поверхности УНВ: поверхности с меньшей удельной энергией (образованные графеновым слоем) оказываются более устойчивыми к воздействию температур, чем поверхности с большей удельной энергией (поверхности, образованные торцами графеновых слоев). Именно поэтому удельная поверхность образца 9, образованного волокнами со структурой вложенных цилиндров, уменьшается значительно меньше, чем образцов под номерами 1 и 5, а уменьшение удельной поверхности образцов третьей серии в большей степени связано с устранением поверхностных дефектов УНВ.

При проведении каталитического пиролиза этилена $C_2H_4-H_2-Ar$ (1.5:3:1, об.) при 700 °С в присутствии паров H_2O , $EtOH$, NH_4OH , PCl_3 , $(MeO)_3P$, Me_2SO_4 , $(MeO)_3B$ и HCl в работах [22, 25] было показано, что введение газообразных добавок оказывает существенное влияние на формирование, рост и структуру образующихся УНВ. Согласно данным элементного анализа, при добавлении паров воды или этанола в

этиленсодержащей смеси отмечается максимальное содержание водорода в продуктах пиролиза углерода (1,5%), по сравнению с другими добавками (< 1%). При этом участие в реакции H_2O и $EtOH$ приводит к появлению дефектов на поверхности УНВ. Присутствие в реакционной смеси HCl способствует увеличению выхода углеродных продуктов, а введение соединений серы снижает его, добавление серо- и фосфорсодержащих соединений способствует росту более тонких волокон, а в присутствии аммиака образуются «бамбукоподобные» волокна.

Таблица 1.4

Текстуальные характеристики углеродных материалов [31]

№ п/п	Образец	Способ получения УНВ	Характеристики катализатора	Время обработки, мин	Температура обработки, °С	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г
1	УНВ 1	Пиролиз CH_4 при 550 °С и расходе газа 550 л/ч. Выход углерода составил порядка 100 г/г кат. в пересчете на содержание активной фазы	$m_{кат.} - 30$ г, 90% Ni/Al_2O_3 , получен методом соосаждения	0	0	118,8
2				180	1700	69,54
3					2200	61,77
4					2600	52,25
5	УНВ 2	Пиролиз CH_4 при 600–680 °С и расходе газа 600 л/ч. Выход углерода составил более 170 г/г кат.	$m_{кат.} - 6$ г, 70% $Ni-20\%$ $Cu-10\%$ Al_2O_3 , получен смешением нитрата Ni и Cu с гелем псевдобемита	0	0	123,96
6				180	1700	89,77
7					2200	70,74
8					2600	60,82
9	УНВ 3	Пиролиз CH_4 при 750 °С и расходе газа 180 л/ч. Выход углерода составил 33 г/г кат.	$m_{кат.} - 6$ г, 60% $Fe-15\%$ $Ni-10\%$ Al_2O_3 , получен смешением соответствующих солей азотной кислоты с гелем псевдобемита	0	0	76,17
10				180	1700	68,31
11					2200	67,19
12					2600	58,91

В работе [32] была поставлена задача разработки метода непрерывного процесса получения УНВ. Существенные особенности традиционного процесса получения УНВ заключаются в том, что из-за отложения углерода в виде нановолокон на частице катализатора, масса этой частицы за время пребывания в реакторе может увеличиваться в сотни и тысячи раз, размер – в 5–10 раз. Благодаря переплетению УНВ частицы катализатора, превращаясь постепенно в углеродные, могут агломерироваться. Для обеспечения высоких выходов углерода на единицу массы катализатора в период его дезактивации необходимо поддерживать температуру в достаточно узком диапазоне на уровне 500–700 °С.

Авторы [32] показали, что непрерывный процесс в укрупненном масштабе целесообразно осуществлять в горизонтальном реакторе с виброожиженным слоем. Помимо предотвращения агломерации виброожижение позволяет организовать транспорт дисперсного материала и его равномерный прогрев.

1.2.3. Методы синтеза графенсодержащих материалов

Основные методы получения графеновых материалов, подробно рассмотренные в обзорах [33–35], включают:

- «скотч» метод,
- термическое разложение SiC при 1500 °С,
- CVD метод синтеза на поверхности металла,
- электрохимическое расщепление графита ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}$),
- «вскрытие» одностенных углеродных нанотрубок,
- расщепление графита (ПАВ + УЗ),
- окисление графита (оксид графита).

Графен проявляет уникальные свойства: электрические, механические, тепловые, оптические, имеет высокую удельную поверхность и аномальный квантовый эффект Холла, что позволяет использовать его для создания

полевых приборов, химических сенсоров, прозрачных электродов, фотодетекторов, солнечных батарей, устройств для хранения энергии и водорода [36–40]. Кроме этого, графен добавляют в состав композитов на основе полимеров и наноматериалов. К графенсодержащим материалам (ГСМ) можно отнести оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ), также представляющие практический интерес. Синтез ОГ может быть осуществлен разными методами, в основе большинства которых лежит метод Хаммерса [41]. ВОГ получают обработкой оксида графена различными восстановителями, например, гидразин-гидратом (ГГ). В оксиде графена углерод находится в sp^3 -гибридизованном состоянии, поскольку имеет большое количество кислородсодержащих групп. Более подробно графеноподобные материалы, методы их получения, модификации и функционализации были рассмотрены в главе монографии [42] и обзоре [43]. Например, обработка графена HF вызывает сильные изменения структурных и электрических свойств материала. Для функционализации ГСМ могут быть использованы азотсодержащие (ГГ, этилендиамин, диэтилентриамин и др.) и кремнийорганические агенты, ионные жидкости, полимеры.

1.2.4. Методы синтеза наноалмазов

Наноалмазы получают, преимущественно, используя детонационный синтез [13, 44–49], в основе которого детонационное разложение мощных смесевых взрывчатых веществ, имеющих отрицательный кислородный баланс (например, смесь из тринитротолуола ($C_6H_2(NO_2)_3CH_3$) и гексогена ($C_3H_6N_6O_6$)), в закрытой металлической камере, охлаждаемой водой или льдом, в атмосфере N_2 , NO_2 , CO , CO_2 . Данный вопрос был освещен в главе монографии [50], где также были рассмотрены очистка и обогащение НА, наиболее экономически эффективным и экологически безопасным способом которых является окисление их на воздухе, способствующее увеличению содержания наноалмазов до > 95 мас. %.

Другой способ получения НА – микроплазменный – используется для получения пленок наноалмаза с контролируемыми размерами наночастиц, нанесенных на различные поверхности.

Благодаря своему строению, НА обладают рядом преимуществ, включающих физико-механические свойства алмаза (прежде всего, высокую прочность и термостойкость), высокую теплопроводность и удельное электрическое сопротивление, химическую стойкость и стойкость в суровых условиях [7, 51], оптические свойства и флуоресценцию [47], хорошую биосовместимость [13, 47, 49, 52], достаточно высокую удельную поверхность, покров из функциональных групп и возможность его химического модифицирования. Неоспоримым достоинством НА является их коммерческая доступность в России. Именно поэтому НА находят применение в разных областях промышленности и научной деятельности.

1.3. Функционализация углеродных наноматериалов

Из Таблицы 1.1 видно, что не все углеродные материалы после синтеза и очистки имеют на своей поверхности функциональные группы, а имеющиеся чаще всего – кислородсодержащие: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, эфирные. Реже встречаются метильные и метиленовые группы, которые можно превратить в другие, например, азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы), сульфоновые и другие. Кроме этого все УНМ содержат различного рода дефекты (топологические дефекты; дефекты, связанные с регибридизацией; дефекты ненасыщенных (оборванных) связей), которые также можно использовать для закрепления различных функциональных групп, и тем самым улучшать характеристики и свойства носителя [53].

В случае УНВ, УНТ, ОГ атомы в местах дефектов и концевые атомы углерода могут находиться в состоянии sp^3 -гибридизации, т. е. быть водородонасыщенными. Поэтому они обладают иной химической активностью и способны к направленной функционализации.

Для получения на поверхности УНВ, УНТ и ОГ гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп они обрабатываются окислителями: HNO_3 [54–58], смесью HNO_3 и H_2SO_4 [4, 59–64], H_2O_2 [65–67], O_3 [65–67], HF [68] или воздухом. Наличие функциональных групп благоприятно для дальнейшего закрепления частиц металла на поверхности таких носителей: повышается взаимодействие между металлом и носителем, что приводит к увеличению дисперсности металлочастиц.

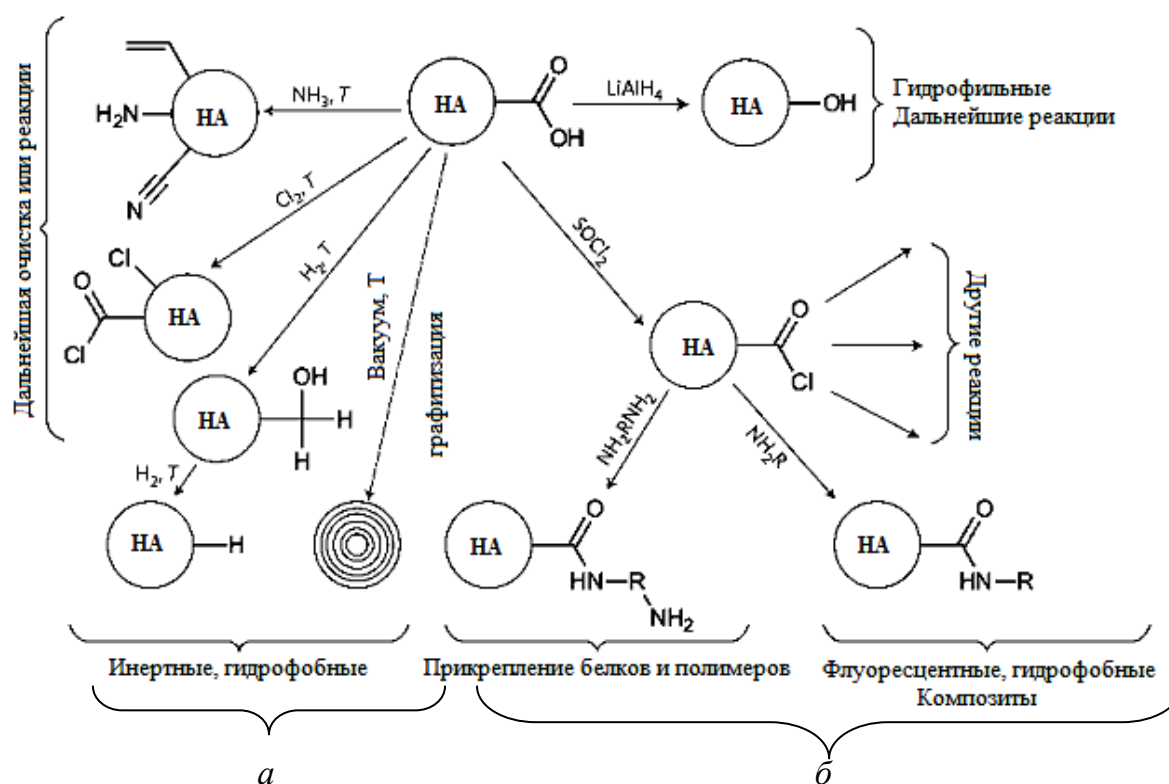


Схема 1.1. Функционализация поверхности нанод алмазов: а – высокотемпературная (400–850 °С) газофазная обработка, б – жидкофазные методы при температуре окружающей среды [46].

Наибольшим разнообразием функциональных групп обладают наноалмазы (Таблица 1.1). Группы на поверхности НА можно модифицировать в другие группы, как это показано на Схеме 1.1 на примере карбоксильной группы, а также иммобилизовать на них белки и нуклеиновые

кислоты [68]. При высокотемпературной газовой обработке полностью восстанавливаются COOH-группы и получаются гидрогенизированные НА [16, 69]. Их функционализируют далее: например, действием молекулярного хлора и дальнейшим взаимодействием с литийорганическими реагентами (RLi , где $\text{R} = \text{Me}$, Bu^n , $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, и $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) и цианид-анионом (NaCN) [70].

1.4. Получение металлсодержащих углеродных наноматериалов

К настоящему времени опубликовано достаточное количество работ, описывающих получение металлсодержащих углеродных наноматериалов. При этом материал может содержать частицы как одного металла (например, Pd , Pt , Ag , Au , Ni , Cu , Co , Ti , Ru , Rh , Fe [5, 27–30, 55–64, 66–68, 71–144]), так и биметаллические наночастицы (Pd-Pt , Pt-Ru , Pt-Sn , Pt-W и Pt-Mo , Pt-Au , Ag-Co , Fe-Co [111, 119, 120, 129, 145–148]), а также оксиды металлов (PdO [87], TiO_2 [118], Fe_3O_4 [78, 149, 150], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}$ [151]) и ферриты ($\text{Cu}_{6/7}\text{Co}_{1/7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuFe_2O_4 [152]). Закрепление металла на углеродных наноносителях может быть осуществлено различными методами: из водных растворов нанопорошков металлов [64–66, 71], из растворов соответствующих предшественников металлов: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cp}$ (аллилциклопентадиенилпалладий), Na_2PdCl_4 , K_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{dba})_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, Na_2PtCl_6 , RuCl_3 , $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$, $\text{Ag}[(\text{imH})_2]\text{NO}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, AgNO_3 , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, TiO_2 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. [4, 30, 54, 55, 61–63, 65, 67, 72–85, 87–94, 96, 97, 106, 108, 110–130, 132, 133, 136–141, 145, 147, 149, 152]. При закреплении металла из растворов могут использоваться различные восстановители: этиленгликоль (ЭГ), гидразин-гидрат, NaBH_4 , KBH_4 , H_2 , формиат лития или натрия, поливинилпирролидон, лимонная кислота [4, 5,

27, 63, 59, 73, 75–78, 82, 84, 88, 90–94, 97, 106, 110–114, 118, 120, 122, 123, 125, 126, 128–130, 132, 133, 145] с применением термической [80, 84, 88, 89, 91, 110, 112–114, 119–121, 127, 128, 138], ультразвуковой [60, 76, 82, 84, 85, 87, 89, 110, 111, 117, 119, 120, 125, 126, 138, 139], ультрафиолетовой [117, 122] обработки реакционных смесей. Восстановление металла на поверхности УНМ может проводиться также с помощью микроволнового облучения [82] или электрохимически [54, 83, 87, 95, 153]. Для закрепления металла на НА кроме метода восстановления из растворов соответствующих кислот и солей – предшественников металлов, используют метод лазерного электродиспергирования металлов [153] или разложение соли металла в условиях динамического вакуума [136].

Наночастицы металла преимущественно формируются благодаря наличию функциональных групп [54–68, 74–76, 105, 106, 134, 135], нескомпенсированных связей поверхностных атомов углерода [13, 122] и дефектов [88] на поверхности УНМ. В случае фуллереновой черни частицы металла закрепляются за счет двойных связей (Схема 1.2), что позволяет использовать ФЧ без дополнительной функционализации для получения частиц нанометрового размера, равномерно распределенных по поверхности носителя [123].

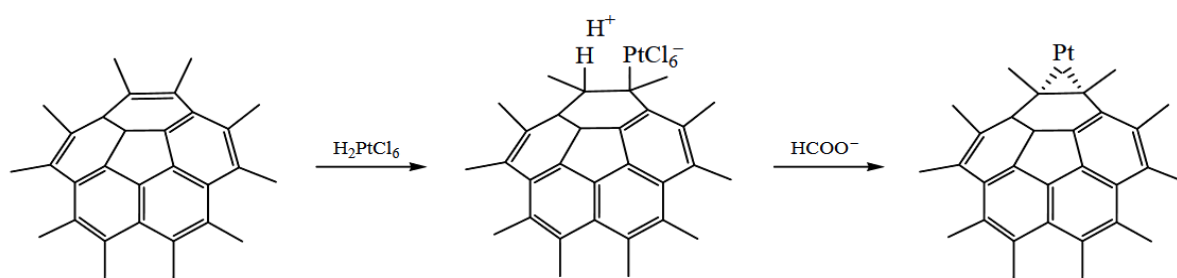


Схема 1.2. Закрепление платины на поверхности фуллереновой черни [123].

В случае других УНМ функциональные группы на их поверхности необходимы для формирования наночастиц металла. Так, например, по данным ПЭМ [74] на поверхности графена, содержащей кислородные группы после окисления, отмечается равномерное распределение наночастиц

металлов (Рисунок 1.8). Средние размеры закрепленных частиц металла, определенные методом ПЭМ и рассчитанные по уравнению Шеррера (2.1), составляют преимущественно 1–10 нм. Напротив, в работе [54] с помощью ПЭМ показано, что в образцах, полученных при осаждении палладия на УНВ, необработанных азотной кислотой, отсутствуют какие-либо частицы металла, но наблюдается осаждение Pd на стенках стеклянного реактора.

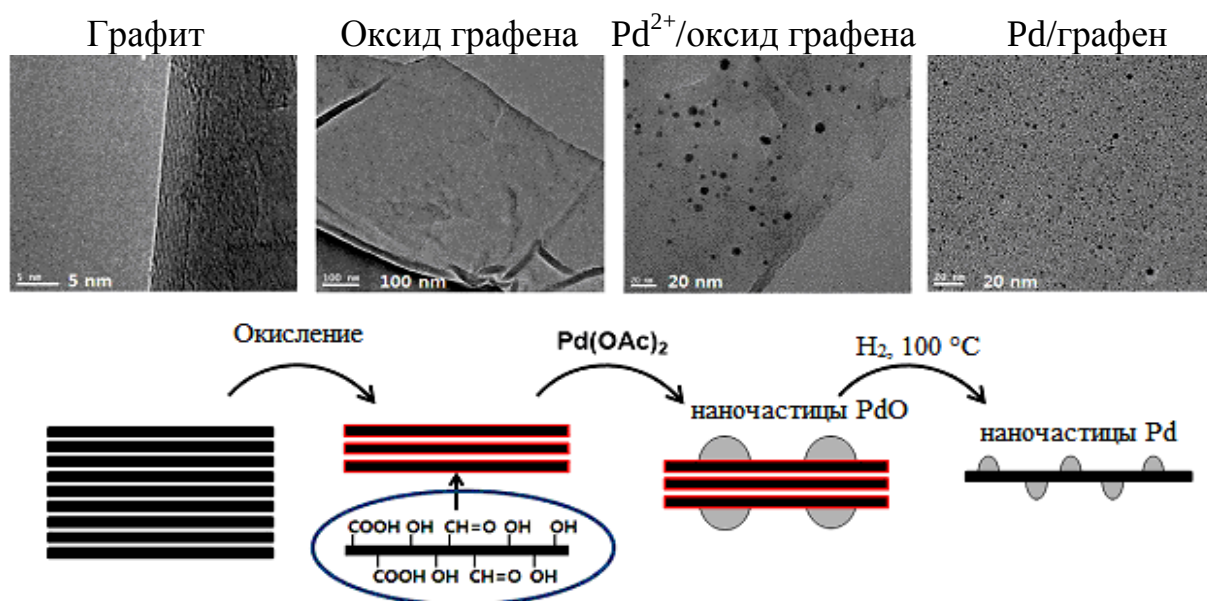


Рисунок 1.8. ПЭМ-изображения порошков графита, оксида графена, Pd²⁺/оксид графена и Pd/графен, и схема механизма зарождения и роста Pd-наночастиц на поверхности графена [74].

Образование частиц палладия разного размера на поверхности нефункционализированного оксида графена и оксида графена, обработанного 1-октадециламином и 1,8-диаминооктаном, описано в работе [106]. Данные ПЭМ для Pd–ОГ свидетельствуют о сильной агломерации металлочастиц различной формы размером от 2 до 15 нм (средний размер частиц $5,7 \pm 2,3$ нм). На ОГ, функционализированном 1-октадециламином, получены сферические частицы размером от 1 до 13 нм (средний размер частиц $4,2 \pm 1,4$ нм), тогда как на ОГ, функционализированном 1,8-диаминооктаном, частицы крупнее – от 6 до 450 нм (средний размер частиц $52,5 \pm 83,5$ нм).

В работе [59] при синтезе Pt-содержащих МСУНТ в восстановитель (ЭГ) для управления размером частиц Pt добавляли деинизированную воду (ДИВ) в различных количествах: 0% (а), 5% (б), 40% (в) и 70% (г). Оказалось, что размеры частиц Pt и их распределение определяется содержанием ДИВ (Таблица 1.5). В отсутствии ДИВ и при содержании ДИВ 5% наблюдаются самые маленькие размеры частиц металла и узкий интервал распределения частиц по размеру. С увеличением содержания ДИВ в этиленгликоле до 40% и 70% размер частиц Pt возрастает примерно в 2 раза, при этом увеличивается интервал распределения частиц по размерам.

Таблица 1.5

Средний размер частиц платины и их распределение в Pt/МСУНТ [59]

Образец	Содержание ДИВ, %	Размеры частиц Pt, нм		
		Рентгеновская дифракция	ПЭМ	Распределение
Pt/МСУНТ-а	0	2,0	2,2	1–4
Pt/МСУНТ-б	5	2,5	2,6	2–5
Pt/МСУНТ-в	40	4,0	4,3	2–8
Pt/МСУНТ-г	70	4,5	4,9	2–12

Образцы Pd/МСУНТ, полученные в [67] методом пропитки окисленных МСУНТ 2,0%, 4,0%, 6,0%, 8,0%, 10,0%, и 12,0%-ным раствором соли палладия с последующим нагреванием в гелии (350 °С, 3 ч) и восстановлением водородом (350 °С, 3 ч), согласно данным ПЭМ имеют высокодисперсные частицы палладия размером 3–5 нм только внутри УНТ. Явления гомогенной дисперсии могут быть приписаны относительно сильному взаимодействию металл–носитель, то есть взаимодействию между солью металлического прекурсора и УНТ. Было замечено, что размер кластеров палладия значительно изменялся в зависимости от внутреннего диаметра углеродной наноструктуры, а именно, маленькие кластеры (1–3 нм) образуются в УНТ с меньшим диаметром, а большие (5–7 нм) – в УНТ с большим диаметром [67].

В работе [150] описаны обладающие магнитными свойствами УНТ с наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}$. Суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 со средним размером 4–5 нм были закреплены на поверхностных карбоксильных группах функционализированных УНТ методом высокотемпературного жидкофазного гидролиза FeCl_3 в диэтиленгликоле (Рисунок 1.9). Введение платины (размер частиц металла 2,5 нм) на поверхность магнитных УНТ (м-УНТ) проводилось из раствора K_2PtCl_4 . Следует отметить, что процесс синтеза м-УНТ относится к зеленой химии, т. к. Fe_3O_4 обладает низкой токсичностью, стабилен и биосовместим с физиологической окружающей средой.

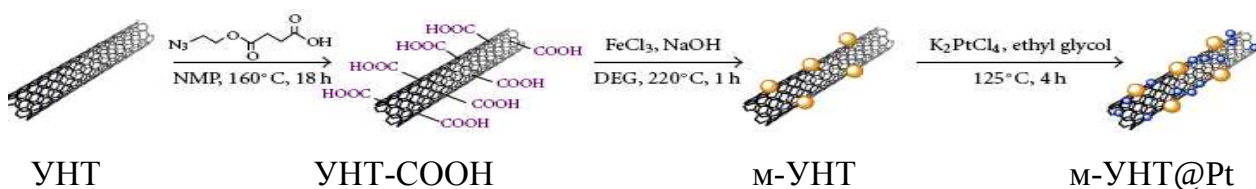


Рисунок 1.9. Схема получения УНТ, УНТ-COOH, м-УНТ, м-УНТ@Pt [150].

Закрепление платины и рутения в количестве 2 вес. % на различных углеродных носителях (УНВ, ОСУНТ, МСУНТ, АУ), предварительно окисленных HNO_3 , методом пропитки растворами $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ и $[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})]$ описано в [56]. Два различных ряда биметаллических образцов были получены двумя способами нанесения: в первом металлы были введены одновременно (PtRu), а во втором способе носители были последовательно пропитаны, сначала Pt- и затем Ru-содержащими предшественниками (Ru/Pt). Далее проводилось восстановление при 350°C в токе H_2 . По данным ПЭМ высокодисперсные частицы металлов со средними размерами 1–8 нм в зависимости от системы, были получены на всех носителях. Оказалось, что для монометаллических образцов (Ru и Pt) меньшие металлические частицы были получены для рутения (Ru/МСУНТ – 1,7 нм; Pt/МСУНТ – 2,3 нм), возможно из-за более высокой реакционной способности металлорганического предшественника Ru. Для биметаллических образцов более высокая

дисперсность была получена при одновременном закреплении металлов (PtRu/МСУНТ – 1–3 нм; Ru/Pt/МСУНТ – 1–7 нм). Для PtRu/МСУНТ средний размер частиц был меньшим, чем для монометаллической платиновой системы (PtRu/МСУНТ – 1,8 нм; Pt/МСУНТ – 2,3 нм). Это явление было еще более явным в случае АУ (Pt/С – 5,1 нм; Ru/С – 1,8 нм; PtRu/С – 2,4 нм). Сравнение носителей для каждого материала (Pt, Ru, PtRu, и Ru/Pt) показывает, что средний размер частиц изменяется (или увеличивается) в последовательности УНВ < МСУНТ $\approx$ ОСУНТ < АУ. Для образцов на основе наноструктурированных углеродных носителей полученная разная дисперсность металла может быть объяснена различным содержанием кислородсодержащих поверхностных функциональных групп: чем больше их количество, тем выше дисперсность металлочастиц [56].

В работе [105] для стабилизации частиц металлического палладия на поверхности НА использовался трифенилфосфин (PPh_3). Согласно Рисунку 1.10 оптимальной величиной соотношения $\text{PPh}_3/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (P/Pd) по количеству поглощенного водорода является 0,4, что, по мнению авторов, связано с образованием наиболее устойчивых кластерных частиц палладия с фосфорсодержащими лигандами. При более низком соотношении P/Pd образуются более крупные частицы палладия. При более высоком соотношении P/Pd поверхность катализатора блокируется за счет фосфиновых групп, что затрудняет адсорбцию субстрата, и, в результате, снижает каталитическую активность.

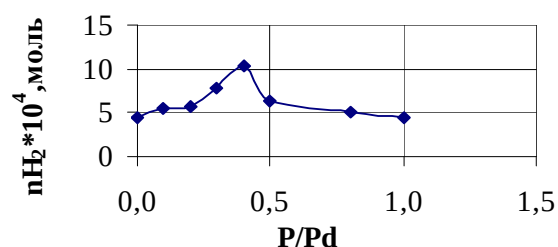


Рисунок 1.10. Зависимость количества поглощенного водорода от соотношения P/Pd [105].

В работах [133, 134] получены Ni-содержащие ультрадисперсные алмазы, и изучено влияние обработок их в инертной (Схема 1.3) и в окислительной атмосфере (Схема 1.4) с последующим восстановлением водородом для удаления остатков солей никеля.

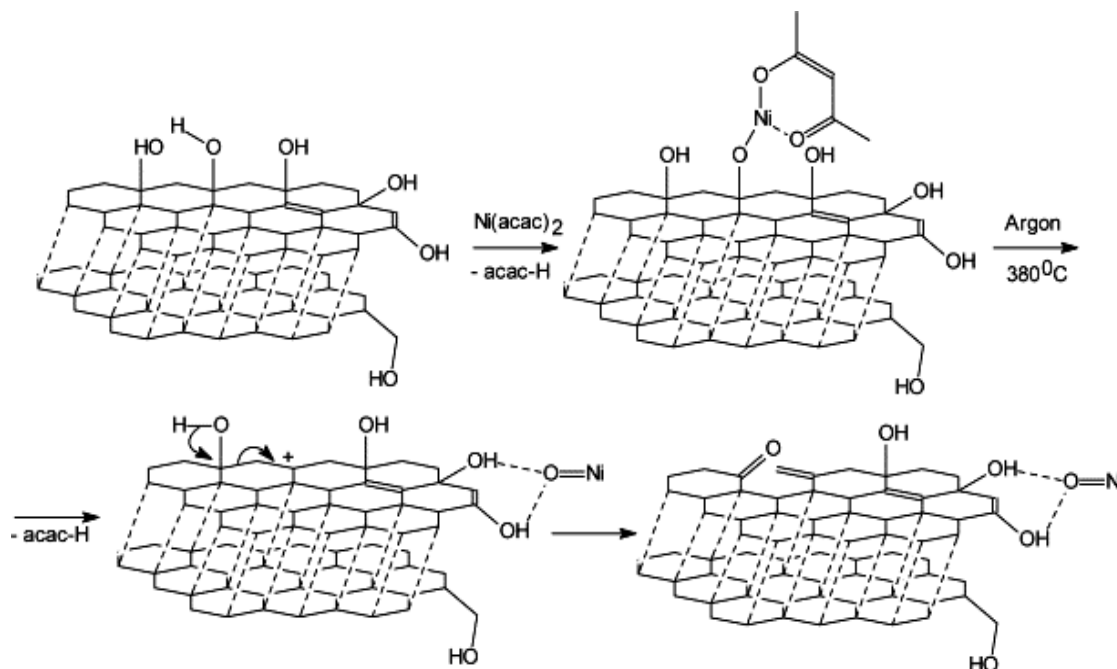


Схема 1.3. Получение Ni-содержащих ультрадисперсных алмазов в инертной атмосфере (аргон) [133].

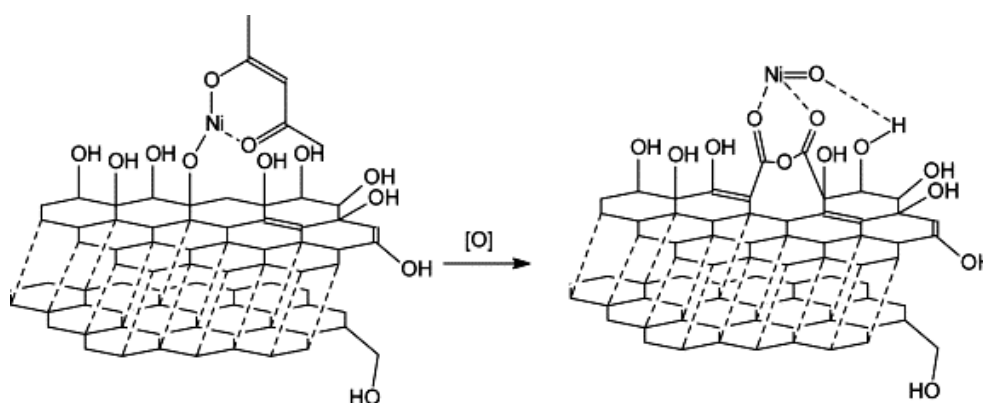


Схема 1.4. Получение Ni-содержащих ультрадисперсных алмазов в окислительной атмосфере [133].

Описанные металлсодержащие УНМ перспективны в использовании для создания проводящих пленок [125], топливных элементов [59, 61, 84, 111, 113, 115, 119, 120, 145], химических и биосенсоров [75, 77, 79, 83, 85, 86, 121],

электродов [83, 96], систем хранения водорода [81] и катализаторов реакций органического синтеза [74, 77, 78, 80, 82, 88–91, 93–97, 110, 114, 118, 124, 128, 132, 133, 139, 141, 147, 149, 152, 154, 155]. Последнее направление интересно для катализа и создания новых эффективных катализаторов, в частности, для реакций гидрогенизации. Однако представленные в научной литературе данные отличаются по субстратам гидрирования, условиям проведения реакций и оценке активности катализаторов, что не позволяет сопоставить разные каталитические системы для выбора лучшего. Поэтому требуется систематический подход для исследования металлосодержащих УНМ в реакциях гидрогенизации органических соединений в одинаковых условиях.

1.5. Применение металлосодержащих углеродных наноматериалов в реакциях гетерогенного катализа

Роль катализатора в процессах каталитического восстановления заключается в активации реагентов – восстанавливаемого соединения и молекулярного водорода. Известно, что гетерогенный катализ протекает в пять стадий, которые обратимы:

- 1) диффузия реагентов к поверхности катализатора;
- 2) физическая адсорбция реагентов на активных центрах поверхности катализатора и их дальнейшая хемосорбция;
- 3) химическая реакция между реагентами;
- 4) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- 5) диффузия продукта от поверхности катализатора.

Основная роль в этом процессе отводится активному металлу, но и сам носитель также принимает участие во всех стадиях, а также в формировании каталитических центров, обеспечении их доступности для реагентов и стабильности работы. В этой связи каталитические системы, создаваемые

на основе УНМ, представляют большой научный и практический интерес и могут конкурировать с промышленными катализаторами.

Металлсодержащие УНМ исследованы в качестве гетерогенных катализаторов реакций гидрогенизации (восстановление нитросоединений до соответствующих аминов [5, 27, 60–63, 65, 72, 77, 95, 105, 109, 110, 118, 124, 133, 140, 147, 149, 151, 152, 155], восстановление соединений с кратными связями [5, 27, 29, 54–56, 61–66, 71, 73, 78, 88, 90–93, 105, 107–109, 114, 123, 132, 136, 146, 154] и гидродегалогенирование [85, 96, 98–103, 141]).

К процессам гидрогенизации относят реакции с участием молекулярного водорода, для активации которого требуются каталитически активные металлы, например, палладий, платина, никель. Это процессы, составляющие основу тонкого органического синтеза: гидрирование органических соединений, содержащих кратные связи $C=C$ и $C\equiv C$, карбонильные и нитрогруппы; гидрогенизационное аминирование карбонильных соединений аминами; гидродегалогенирование галогенсодержащих соединений; восстановительное ацилирование нитросоединений.

Известно, что молекулярный водород не действует как восстановитель в отсутствие катализаторов [156, 157]. Молекула водорода обладает высоким значением потенциала ионизации и отрицательным значением сродства к электрону, поэтому молекула H_2 характеризуется как слабый донор и слабый акцептор электронов. Следовательно, хорошие восстановительные свойства водорода не связаны с отрывом электрона от H_2 , хотя перенос электрона на окислитель ослабляет связь $H-H$, перенос электрона на разрыхляющую σ^* -МО молекулы водорода делает это эффективнее.

Ранее попытки объяснить каталитическое восстановление основывались на теории промежуточных соединений [157]. Согласно этой теории, в результате взаимодействия водорода с металлическим катализатором образуется соответствующий гидрид, который затем

распадается с выделением атомарного водорода – собственно восстанавливающего агента. Выдвигалось также предположение, что гидрид непосредственно действует на восстанавливаемое соединение, образуя с ним промежуточный комплекс, который затем распадается с выделением свободного металла.

С точки зрения теории катализа, катализаторы имеют активные центры с определенными структурными, электронными и энергетическими характеристиками. В зависимости от электронного строения катализаторы обладают электронодонорным или электроноакцепторным характером, который определяет их адсорбционную способность. Наличие незаполненных орбиталей обуславливает адсорбцию нуклеофильных веществ, например водорода; отсутствие электронных вакансий при наличии свободных электронов валентности придает катализатору способность к адсорбции электрофильных веществ. Изучение адсорбции водорода различными методами показало, что на поверхности катализатора формируются минимум четыре формы водорода [158] с участием двух активных центров: 1. Кат–H₂ (H₂⁺); 2. Кат–H(H⁺, H[–]); 3. Кат–H–Кат; 4. Кат–H⁺ (растворенный).

Металлы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева с недостроенными d-оболочками обладают способностью к образованию с водородом и донорно-акцепторных связей $M \leftarrow H_2$, и дативных связей $M \rightarrow H_2$, активируя H₂ с разрывом связи H–H. Также отмечено, что молекула водорода может быть связана с металлом двумя центрами без разрыва молекулы H₂ за счет своей обобщенной σ-пары электронов [156]. Следует отметить, что в активации водорода участвуют только поверхностные атомы металла катализатора.

В реакциях гидрирования активация водорода осуществляется по двум механизмам: гетеролитическому и гомолитическому. Гетеролитический механизм распада молекулы H₂ проходит с металлами в высоких степенях

окисления с преобладанием донорно-акцепторного взаимодействия $M \leftarrow H_2$. Гомолитическая активация H_2 осуществляется при адсорбции (хемосорбции) молекулы водорода на металлах (Pt, Pd, Ni, Rh) [156]. Более подробно процесс адсорбции молекулярного водорода на платине и палладии рассмотрен в разделе 1.6.

1.5.1. Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидрировании нитросоединений

Реакция гидрирования нитробензола (НБ) и его замещенных аналогов – одна из распространенных модельных реакций для тестирования образцов потенциальных катализаторов, поскольку имеет практический характер в получении красителей, лекарств и других важных полупродуктов органического синтеза. Эта реакция хорошо изучена в присутствии металлов VIII группы [159–167], в том числе, и с применением квантово-химических методов [168–170]. При этом в [171] отмечается снижение скорости гидрирования нитросоединений в ряду катализаторов: $Pd > Pt > Rh > Ni > Ru$. Гидрирование нитробензола и его замещенных аналогов протекает по механизму Габера–Лукашевича и включает превращения, представленные на Схеме 1.5. Однако Е.А. Gelder с соавторами [172, 173] предложена альтернативная схема (Схема 1.6), исключая образование нитрозобензола в качестве промежуточного продукта на основании более низкой скорости его восстановления в анилин в присутствии Pd/C, чем НБ. По мнению авторов [172, 173], основным интермедиатом является RNOH (фенилгидроксиламин), участвующий в образовании анилина. Несмотря на это, анализ работ, посвященных механизму гидрирования ароматических нитросоединений на разных катализаторах, проведенный автором [161] показал, что классическая схема механизма Габера–Лукашевича является доказанной экспериментально и теоретически и должна рассматриваться как основная в гидрировании нитроаренов.

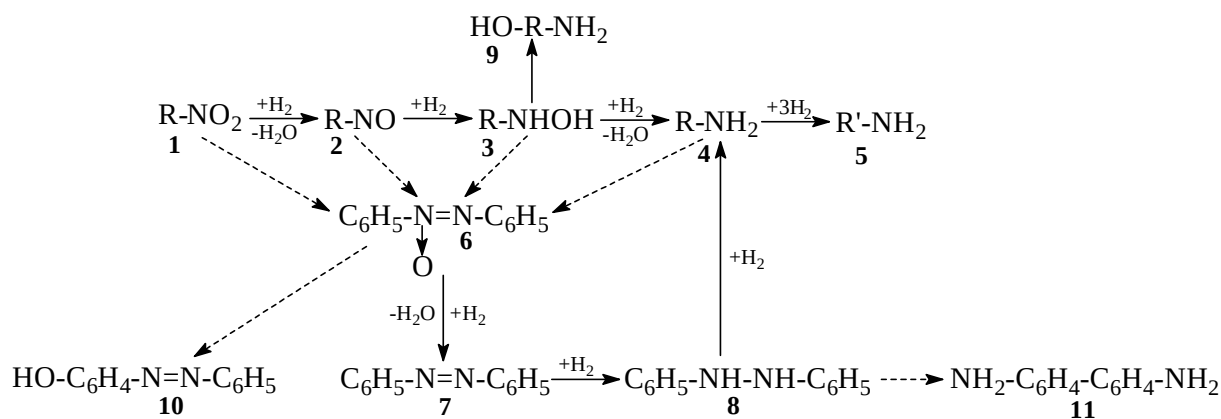


Схема 1.5. Химические превращения в реакциях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов [159]: **1** – нитросоединение, **2** – нитрозобензол, **3** – арилгидроксиламин, **4** – амин, **5** – циклогексиламин, **6** – азоксибензол, **7** – азобензол, **8** – гидразобензол, **9** – арилгидроксиламин (аминофенол), **10** – 4-гидроксиазобензол, **11** – бензидин; R – арил, R' – циклогексил.

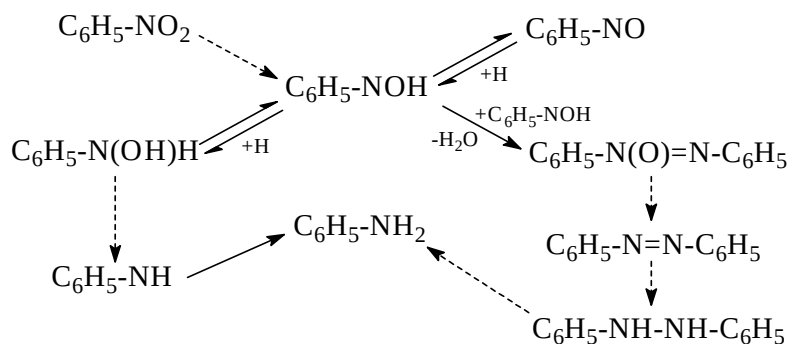


Схема 1.6. Механизм превращений нитробензола и нитрозобензола, предложенный Е.А. Gelder [171].

Как уже отмечалось, гетерогенно-катализируемая реакция начинается с адсорбции реагентов на поверхности активного металла. Молекула нитробензола может связываться с поверхностью металла за счет неподеленных электронных пар на атомах кислорода или за счет ароматического кольца и неподеленной электронной пары атома азота (Рисунок 1.11). Доминирующее взаимодействие будет влиять на ориентацию молекулы относительно плоскости поверхности. В случае анилина во взаимодействии помимо бензольного кольца участвует неподеленная электронная пара азота (Рисунок 1.11). Поэтому адсорбция этих молекул будет разная. Адсорбция нитросоединений на поверхности катализаторов

подробно рассмотрена в [161], на основании чего автор [161] считает доказанным, что на поверхности металлов VIII группы нитросоединения адсорбируются за счет образования связей N–М и О–М между нитрогруппой и металлоцентрами, и при этом задействованными оказываются как минимум четыре центра. Поскольку атом азота в молекуле нитробензола является частью сильно электроотрицательной нитрогруппы в отличие от атома азота в анилине, связанного с атомами водорода, взаимодействие нитросоединения с поверхностью катализатора будет более прочным, чем в случае анилина. Образующийся продукт будет легче десорбироваться с поверхности металлоцентров, освобождая их для других молекул нитробензола и водорода.

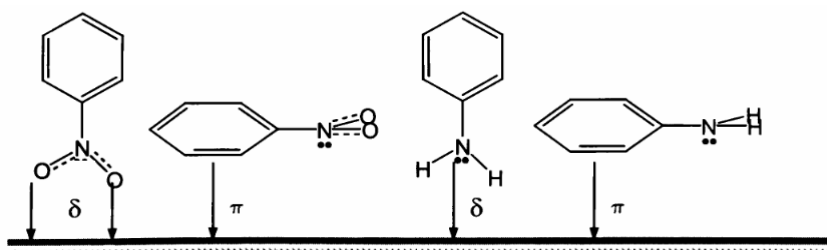


Рисунок 1.11. Адсорбция нитробензола и анилина на поверхности катализатора [173].

Исследования каталитической активности платиновых катализаторов на основе различных УНМ: ФЧ, УНВ-1 ($S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$), УНВ-2 ($S_{уд} = 59 \text{ м}^2/\text{г}$), ОСУНТ, МСУНТ в гидрировании НБ (растворитель – 2-пропанол) проведены в работах [5, 27, 61–63]. Материалы на основе ФЧ и УНВ-1 (Рисунок 1.12,а) оказались более активными по сравнению с другими Pt/УНМ и традиционным катализатором 10,0% Pt/C. Корреляции между каталитической активностью и удельной поверхностью материала не отмечено. Рисунок 1.12,б показывает, что катализатор 14,45% Pt/УНВ-1 не теряет своей активности после восстановления первой порции субстрата, т. е. устойчив к отравлению продуктами гидрирования.

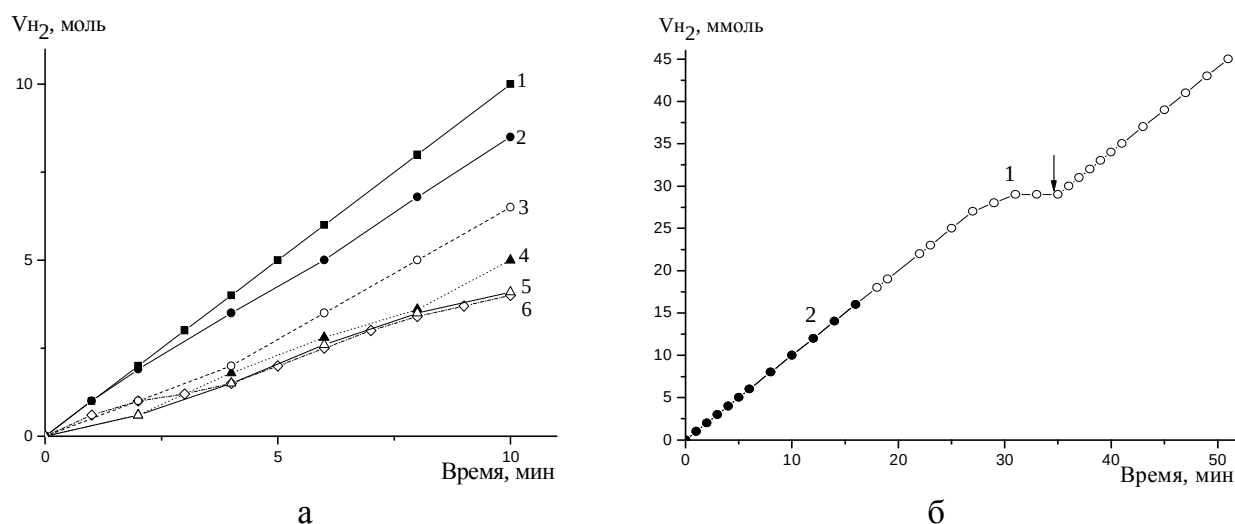


Рисунок 1.12. Начальные участки (а) и кинетическая кривая (б) поглощения водорода при гидрировании НБ в 2-пропаноле в присутствии катализаторов на основе УНМ [27]: а) 1 – 12,82% Pt/ФЧ, 2 – 10,3% Pt/УНВ-1, 3 – 11,6% Pt/УНВ-2, 4 – 9,3% Pt/МСУНТ, 5 – 10,0% Pt/С, 6 – 11,4% Pt/ОСУНТ [4]; б) 14,45% Pt/УНВ-1 (1 – общая кривая, 2 – вторая порция); момент введения новой порции субстрата показан стрелкой.

Каталитическая активность 1% Pt/УНТ была выше в 2 раза по сравнению с обычным Pt/С при одинаковых условиях проведения гидрирования НБ, а активность 3% Pt/УНТ почти в три раза больше, чем 1% Pt/УНТ [60]. Высокая активность катализаторов Pt/УНТ, главным образом, связана с однородным распределением высокодисперсных частиц платины на поверхности УНТ, что обусловлено особенностями структуры носителя. Авторами отмечены отличающиеся маршруты реакции гидрирования НБ для катализаторов Pt/УНТ и Pt/С. В присутствии Pt/С нитробензол сначала стремительно восстанавливается до фенилгидроксиламина, который затем медленно превращается в анилин. При проведении реакции на катализаторе Pt/УНТ не обнаружены ни нитрозобензол, ни фенилгидроксиламин, а лишь азоксибензол – продукт конденсации нитробензола с анилином, который быстро гидрируется до конечного продукта. При комнатной температуре и атмосферном давлении водорода выход анилина составил 90% за 240 минут и 40 минут для катализаторов 1% и 3% Pt/УНТ соответственно [60].

Образцы Pt и Pd/УНВ [72] с тремя типами расположения графитовых слоев внутри УНВ: перпендикулярное (пластинчатое (УНВ–П)), параллельное (трубчатое (УНВ–Т)) и друг над другом под наклоном («елочка» (УНВ–Е)) исследовались в каталитическом гидрировании замещенных нитробензолов (Схема 1.7). Селективность восстановления 4-хлоранилина очень зависела от типа УНВ. Реакция в присутствии Pt/УНВ-Е и Pt/УНВ-П протекает с селективностью до 96% по хлоранилину в отличие от катализатора Pt/УНВ-Т (86%). Образцы Pd/УНВ показали каталитические свойства, подобные Pt/УНВ. Селективность реакции составила приблизительно 96% при использовании Pd/УНВ-Е и Pd/УНВ-П, но активность катализаторов оказалась немного ниже ($\text{TOF} = 355\text{--}445$ моль субстрата $\cdot (\text{моль Pd})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), чем для Pt/УНВ-Е (815 моль субстрата $\cdot (\text{моль Pd})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) или Pt/УНВ-П (610 мин^{-1}). Растворитель также влияет на хемоселективность реакции, и избирательность в этилацетате была выше, чем в гексане или этаноле. Понижение давления H_2 до 3 атм привело к увеличению селективности (98,4%) гидрирования. В целом, образец Pt/УНВ-П оказался более эффективным катализатором для селективного гидрирования нитрогруппы и может использоваться многократно. Высокую эффективность и селективность Pt/УНВ-П авторы [72] связывают скорее с пространственными и/или электронными эффектами, полученными благодаря взаимодействию между частицами Pt и носителем УНВ, чем с размером платиновых частиц.

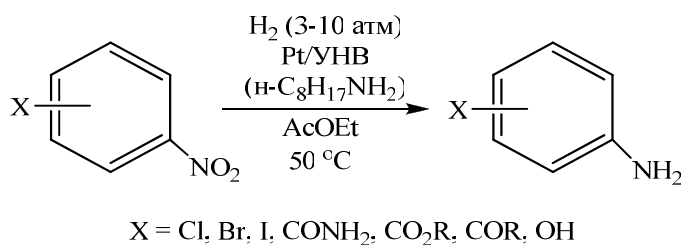


Схема 1.7. Реакция гидрирования замещенных нитробензолов [72].

В работе [105] проведено гидрирование замещенных ароматических нитросоединений в присутствии палладийсодержащих наноалмазов (Pd/НА)

(Таблица 1.6). Скорость гидрирования НБ выше по сравнению с другими представленными нитросоединениями. Во всех случаях наблюдается селективное восстановление нитрогруппы до аминогруппы с количественным выходом соответствующих ароматических аминов.

Таблица 1.6

Гидрирование ряда ароматических нитросоединений на Pd/HA [105]

Ароматическое нитросоединение	$W_{\text{ср}}, \text{ л H}_2 \cdot (\text{г Pd})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	Выход амина, %
2,5-динитрофенол	3,2	98
4-нитробензойная кислота	3,5	99
лудигол (<i>m</i> -нитробензолсульфат натрия)	3,9	97
2,4-динитрофенол	4,5	99
2-нитрофенол	4,6	99
4-нитрохлорбензол	4,7	98
этиловый эфир 4-нитробензойной кислоты	4,8	99
3-нитрохлорбензол	5,0	98
нитробензол	7,7	99

Условия реакции: навеска катализатора – 5 мг, содержание Pd – 2%, P/Pd=0.4, 40 °C.

В работе [118] в гидрировании НБ без растворителя более высокую селективность и активность ($\text{TOF} = 59000 \text{ ч}^{-1}$, TOF – turnover frequency) показал нанокompозитный катализатор на основе восстановленного оксида графита (BOГ) – Pt/TiO₂/BOГ: в 2,6 и 1,7 раза, соответственно, по сравнению с Pt/TiO₂ и Pt/BOГ (Таблица 1.7, п. 1–3). Кроме того, катализатор был повторно использован шесть циклов подряд без потери активности (Таблица 1.7, п. 4). На основании сказанного авторами сделан вывод о стабильности структуры катализатора. По сравнению с Pt/BOГ сохраняющего хорошую каталитическую активность даже после трех циклов гидрогенизации нитробензола, каталитическая активность Pt/TiO₂ снижается примерно на 40% уже во втором цикле [118].

Таблица 1.7

Гидрогенизация нитробензола на Pt/TiO₂, Pt/BOГ и Pt/TiO₂/BOГ [118]

№ п/п	Катализатор	Время, мин	Конверсия нитробензола, %	Селективность по анилину, %	TOF ^a , ч ⁻¹
1	Pt/TiO ₂	20	98,4	98,1	23000
2	Pt/BOГ	14	99,9	99,9	34000
3	Pt/TiO ₂ /BOГ	8	100	99,9	59000
4 ^b	Pt/TiO ₂ /BOГ	8	100	99,9	59000

Условия реакции: 10 ммоль субстрата, 12 мг кат., T = 333 К, P_{H₂} = 4 МПа.

Примечание. ^a TOF конверсии нитробензола (1 моль нитробензола, превращенного на 1 моль Pt в час).

^b Катализатор повторно использован шесть раз.

Таблица 1.8

Гидрогенизация нитробензола на платиновых катализаторах [110]^a

№ п/п	Катализатор	T, °C	Время реакции, мин	Выход, %	Активность, моль анилина · (моль Pt) ⁻¹ · мин ⁻¹
1 ^b	BOГ-ЭГ	20	20	0	—
2	Pt/BOГ-ГГ	0	180	0	0
3	Pt/BOГ-ЭГ	0	180	94,3	70,2
4	Pt/УНТ-ЭГ	0	180	48,0	5,6
5	Pt/C-ЭГ	0	180	30,6	3,6
6	Pt/BOГ-ЭГ	20	20	99,1	663,8
7	Pt/УНТ-ЭГ	20	20	78,1	81,7
8	Pt/C-ЭГ	20	20	54,0	57,7
9 ^c	Pt/BOГ-ЭГ	20	20	89,3	1138,3

Условия реакции: 10,3 ммоль нитробензола, 30 мл этанола, 20 °C, 1,0 МПа, скорость перемешивания = 1000 об/мин.

Примечание. ^a Pt/BOГ-ЭГ – катализатор получен восстановлением платины этиленгликолем, Pt/BOГ-ГГ – получен катализатор получен восстановлением платины гидразин-гидратом.

^b Водород не расходовался.

^c Добавили 19,6 ммоль нитробензола.

Платиносодержащий катализатор на основе BOГ, полученный восстановлением частиц металла ЭГ – Pt/BOГ-ЭГ [110], оказался активнее в реакции гидрирования нитробензола по сравнению с Pt/УНТ и Pt/C в 12,5

и 19,5 раз, соответственно, при 0 °С, и в 8 и 11,5 раза, соответственно, при 20 °С (Таблица 1.8). Образец, полученный восстановлением платины ГГ на ВОГ – Pt/ВОГ-ЭГ, был не активен в этой реакции (Таблица 1.8, п. 2). При гидрогенизации замещенных нитроаренов на Pt/ВОГ-ЭГ получены соответствующие амины с высокими выходами (Таблица 1.9).

Таблица 1.9

Гидрогенизация замещенных нитроаренов в присутствии Pt/ВОГ-ЭГ [110]*

№ п/п	Субстрат	Продукт	Конверсия, %	Выход, %
1	4-хлорнитробензол	4-хлоранилин	100	96,0
2	3-хлорнитробензол	3-хлоранилин	100	94,3
3	2-хлорнитробензол	2-хлоранилин	100	87,3
4	2-нитротолуол	2-толуидин	100	98,9
5	4-нитрофенол	4-аминофенол	100	98,6
6	3-нитрофенол	3-аминофенол	100	98,1
7	4-нитроанилин	4-фенилендиамин	100	98,6

Условия реакции: 48,9 ммоль субстрата, 40 °С, 1,0 МПа, 2 ч.

Примечание. *Pt/ВОГ-ЭГ – получен восстановлением этиленгликолем

Каталитические свойства восстановленного оксида графена, содержащего рутений (Ru/ВОГ), изучены в гидрогенизации ряда замещенных нитроаренов, в том числе, хлорсодержащих [140]. Катализатор оказался селективным, выходы целевых продуктов – ароматических хлораминов – составили 96,0–99,4%. Активность Ru/ВОГ в гидрировании 4-хлорнитробензола сохраняется без изменения до трех циклов подряд, в четвертом и пятом циклах наблюдается снижение селективности по 4-хлоранилину с 96,0% до 92,0% (Рисунок 1.13), что связано с агрегацией частиц металла согласно данным ПЭМ [140].

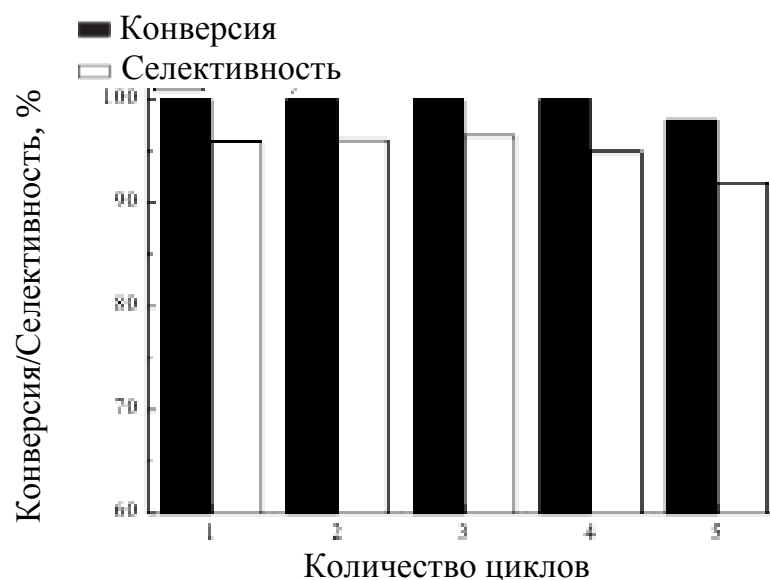


Рисунок 1.13. Стабильность катализатора Ru/BOГ в реакции гидрогенизации 4-хлорнитробензола [140].

Обобщая выше сказанное, из Таблицы 1.10 можно видеть, что в жидкофазной гидрогенизации нитросоединений молекулярным водородом металлсодержащие УНМ достаточно активны и селективны, особенно при повышенных температуре и давлении проведения реакции. Однако не все работы содержат количественные характеристики активности исследуемых материалов, что не позволяет выбрать эффективные каталитические системы. Также мало изучены палладийсодержащие УНМ в указанной реакции.

Таблица 1.10

Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидрировании нитроаренов

Катализаторы	Субстраты	Условия реакции	Активность катализаторов, мин ⁻¹	Выход аминов, %	Литература
12,82% Pt/ФЧ 10,3% Pt/УНВ-1 11,6% Pt/УНВ-2 9,3% Pt/МСУНТ 11,4% Pt/ОСУНТ	нитробензол	5 мл субстрата, 30 мг кат., 20 мл 2-пропанола, 45 °С, 0,1 МПа	52,8 51,7 27,8 32,3 32,8	–	[5, 27, 61–63]
5,7% Pt/УНТ	нитробензол	0,25 мл субстрата, 25 мг кат., 25 мл этанола, 50 °С, 0,1 МПа, 3 ч	–	–	[58]
1% Pt/УНТ 3% Pt/УНТ	нитробензол	0,25 мл субстрата, 25 мг кат., 25 мл этанола, 50 °С, 0,1 МПа, 3 ч	180 40	90,0	[60]
Pt/УНВ Pd/УНВ	замещенные нитроарены	1 ммоль субстрата, 5 мг кат., 3 мл этилацетата, 25 °С, 0,3–1,0 МПа, 2 ч	10–14 3–7	86,0–99,9 91,0–99,9	[72]
2% Pd/НА	замещенные нитроарены	0,3 мл субстрата, 5 мг кат., 10 мл этанола, 40 °С, 0,1 МПа	3,2–7,7	97,0–99,0	[105]
Pt/ВОГ Pt/TiO ₂ /ВОГ	нитробензол	10 ммоль субстрата, 12 мг кат., 60 °С, 4,0 МПа	567 983	99,9 99,9	[118]
Pt/ВОГ-ЭГ Pt/УНТ	нитробензол	10,3 ммоль субстрата, 1 мг Pt в кат., 30 мл этанола, 20 °С, 1,0 МПа, 20 мин	663,8 81,7	99,1 78,1	[110]
Pt/ВОГ-ЭГ	замещенные нитроарены	48,9 ммоль субстрата, 1 мг Pt в кат., 30 мл этанола, 40 °С, 1,0 МПа, 2 ч	–	87,3–98,9	[110]
Ru/ВОГ	хлорнитробензолы	1 ммоль субстрата, 5 мг кат., 5 мл этанол–вода (4:1), 60 °С, 3,0 МПа, 2 ч	7 (4-хлорнитробензол)	96,0–99,9	[140]

Примечание. УНВ-1 – $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$, УНВ-2 – $S_{уд} = 59 \text{ м}^2/\text{г}$.

1.5.2. Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидрировании непредельных органических соединений

Общепринятый механизм реакции гидрирования непредельных органических соединений, известный как механизм Хориути–Поляни, начинается с адсорбции водорода и субстрата за счет π -электронов ненасыщенной связи на активных центрах катализатора (Рисунок 1.14). При адсорбции водорода молекула H_2 диссоциирует, а при адсорбции олефина происходит частичное и полное раскрытие ненасыщенной связи с образованием олефиновых комплексов. Хемосорбированные молекулы водорода и олефина взаимодействуют друг с другом, после чего продукты десорбируются [174, 175].

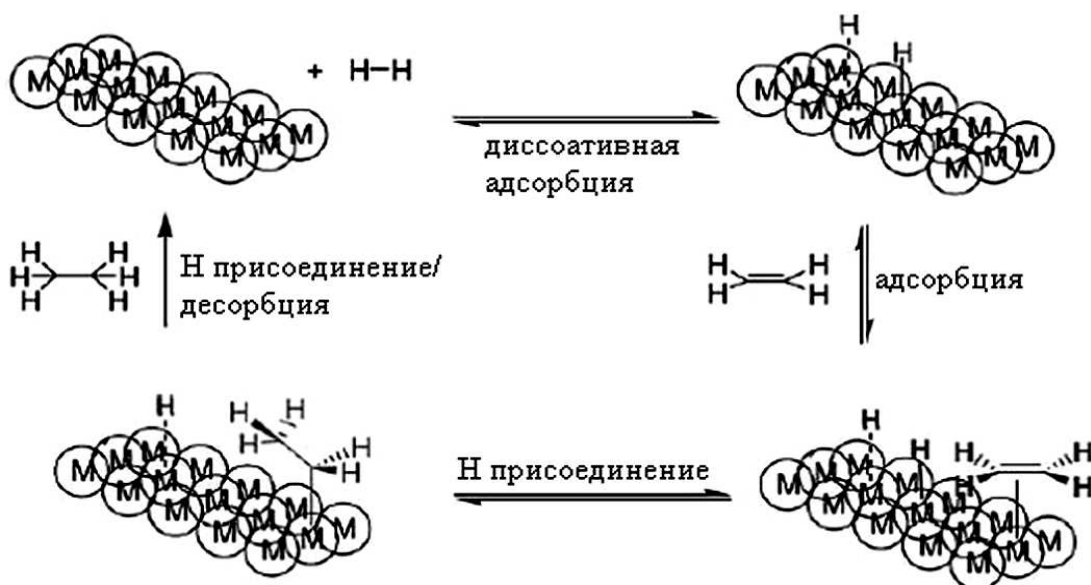


Рисунок 1.14. Механизм гетерогенного гидрирования олефинов [175].

Исследования каталитической активности металлсодержащих УНМ в гидрировании различных непредельных органических соединений широко представлены в научной литературе. Здесь нами будут рассмотрены некоторые примеры таких работ (Таблица 1.11). В [27] гидрирование 1-децена (Рисунок 1.15) проведено в 2-пропанолe в присутствии платиновых катализаторов на основе различных УНМ: УНВ-1 ($S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$), УНВ-2 ($S_{уд} = 59 \text{ м}^2/\text{г}$), ОСУНТ и МСУНТ. Образцы на основе ФЧ и УНВ-1 (Рисунок 1.22), являются более активными, чем катализаторы на других

УНМ и чем традиционный катализатор – 10,0% Pt/C. Корреляции между каталитической активностью и удельной поверхностью материала авторами не отмечено.

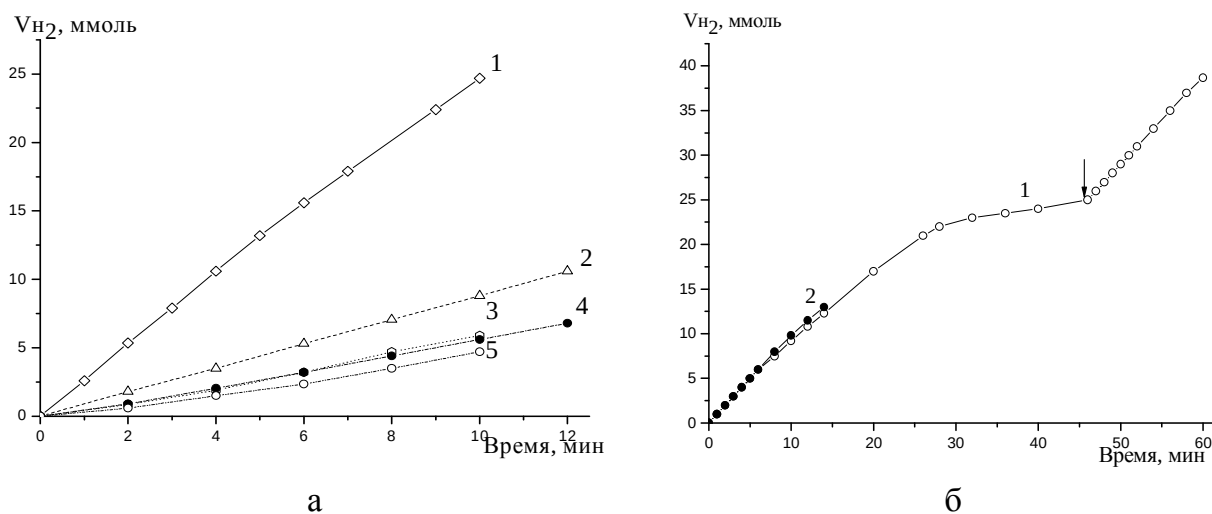


Рисунок 1.15. Начальные участки (а) и кинетическая кривая поглощения водорода (б) при гидрировании 1-децена в 2-пропанол в присутствии катализаторов на основе УНМ [27]: а) 1 – 55,2% Pt/УНВ-1, 2 – 10,3% Pt/УНВ-1, 3 – 12,6% Pt/УНВ-2, 4 – 9,3% Pt/МСУНТ, 5 – 11,4% Pt/ОСУНТ; б) 1 – общая кривая, 2 – вторая порция; катализатор – 14,45% Pt/УНВ; момент введения новой порции субстрата показан стрелкой.

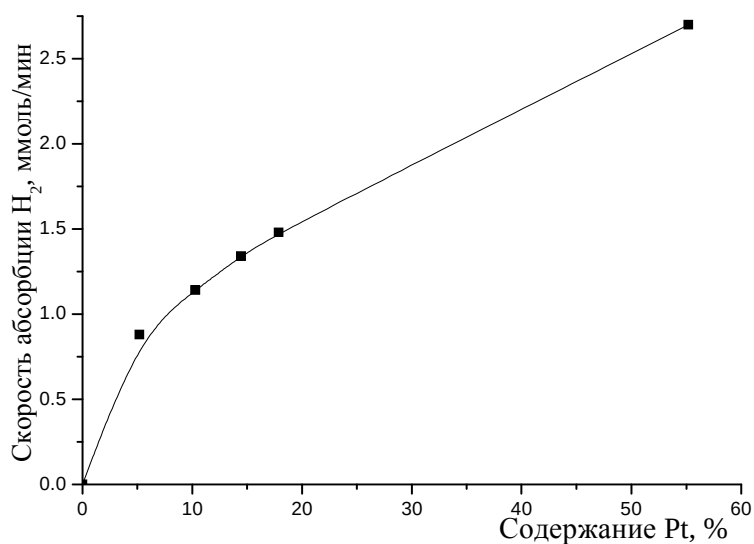


Рисунок 1.16. Зависимость скорости абсорбции водорода в гидрировании 1-децена от содержания платины в Pt/УНВ-1 [27].

При гидрировании 1-децена абсорбция водорода для катализаторов 5–55% Pt/УНВ-1 не пропорциональна содержанию Pt на УНВ-1 (Рисунок 1.16). Каталитическая активность 5,2% Pt/УНВ-1 в гидрировании 1-децена составляет 105,43 моль H_2 /моль Pt·мин, тогда как для 55,2% Pt/УНВ-1 – 31,74 моль H_2 /моль Pt·мин (Таблица 1.11, п. 1, Рисунок 1.15, а). Рисунок 1.15, б свидетельствует о том, что катализатор 14,45% Pt/УНВ-1 не теряет своей активности после восстановления первой порции субстрата, т. е. устойчив к отравлению продуктами гидрирования.

Высокая каталитическая активность и устойчивость на протяжении всего времени реакции гидрирования циклооктена отмечена для образцов Pd/УНВ с содержанием Pd 2,04% и 4,30% (Таблица 1.11, п. 2, Рисунок 1.17) [54].

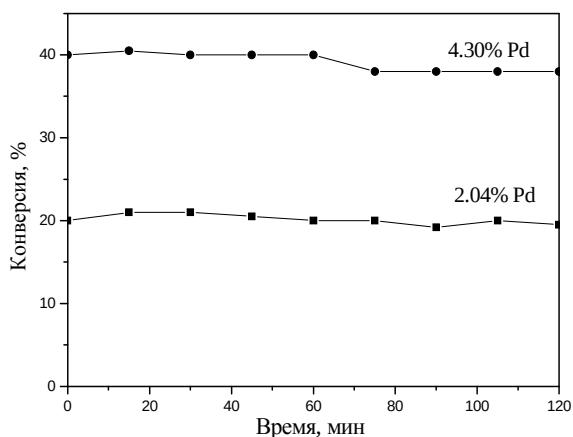


Рисунок 1.17. Гидрирование циклооктена на Pd/УНВ [54].

В работе [55] каталитическая активность 10 мас. % Pt/ОСУНТ протестирована в модельной реакции гидрирования 3-метилкротонового альдегида до 3-метилбутанола (Таблица 1.11, п. 3, Рисунок 1.18) при температуре выше 75 °С. К сожалению, авторами количественно не определены ни активность, ни селективность этого катализатора.

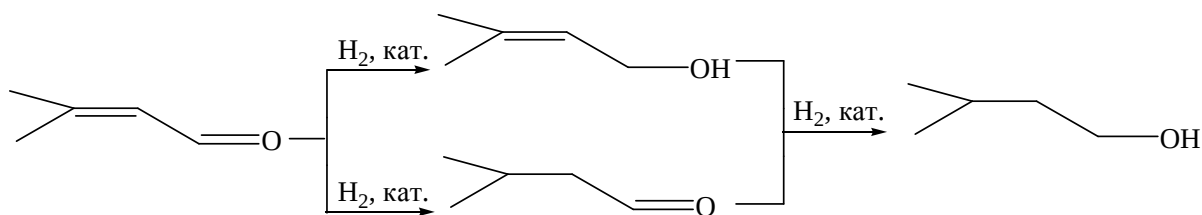


Рисунок 1.18. Схема реакции гидрирования 3-метилкротонового альдегида [55].

Таблица 1.11

Металлсодержащие углеродные наноматериалы в жидкофазном гидрировании непредельных органических соединений

№ п/п	Катализаторы	Субстраты	Условия реакции	Активность катализаторов, мин ⁻¹	Выход продуктов / селективность, %	Литература
1	2	3	4	5	6	7
1	5,2% Pt/УНВ-1 55,2% Pt/УНВ-1	1-децен	5 мл субстрата, 30 мг кат., 20 мл 2-пропанола, 45 °С, 0,1 МПа	105,43 31,74	–	[5, 27, 61– 63]
2	2,04% Pd/УНВ 4,30% Pd/УНВ	циклооктен	N ₂ :H ₂ :C ₈ H ₁₆ = 100:1:1, 25 мг кат., 40 °С, 0,1 МПа	–	–	[54]
3	10% Pt/ОСУНТ	3-метилкротоновый альдегид	20 ммоль субстрата, 20 мг кат., 25–100 °С, 0,1 МПа	–	–	[55]
4	5% Pd/графен 5% Pd/УНТ	коричный альдегид (C=C)	50 мл субстрата, 50 мг кат., 100 мл диоксана, 70–90 °С, 0,1 МПа	–	90–94 74–79	[88]
5	3% Pt/УНТ-1 3% Pt/УНТ-2	коричный альдегид	5 мл субстрата, 300 мг кат., 35 мл 2-пропанола, 80 °С, 3,0 МПа	–	84 (C=C, C=O) 60 (C=O)	[107]
6	0,8% Ru/МСУНТ(60) 0,8% Ru/МСУНТ(70) 0,8% Ru/МСУНТ(80) 0,7% Pt/МСУНТ(80) 0,8% Pt/графит	коричный альдегид (C=O)	0,79 ммоль субстрата, 260 мг кат., 110 °С, 4,5 МПа	0,02 0,09 0,08 0,02 0,02	60–84 83–93 89–92 84–91 82–89	[56]
7	Pt/ВОГ	коричный альдегид	8 ммоль субстрата, 10 мг кат. (0,36 мг Pt), 20 мл растворителя, 70 °С, 2,0 МПа, 2 ч	0,8–29,0	70,3–89,5 (C=O)	[114]

Продолжение таблицы 1.11

1	2	3	4	5	6	7
8	2% Pt, Ru, PtRu/ОСУНТ 2% Pt, Ru, PtRu, RuPt/МСУНТ 2% Pt, Ru, PtRu, RuPt/УНВ	коричный альдегид (C=O)	2 г субстрата, 50–100 мг кат., 25 мл 2-пропанола, 100 °С, 2,0 МПа	–	28, 41, 32 32, 35, 55, 22 14, 18, 29, 21	[146]
9	2% Pd/МСУНТ 4% Pd/МСУНТ 6% Pd/МСУНТ 8% Pd/МСУНТ 10% Pd/МСУНТ 12% Pd/МСУНТ	бензол	12 мл этанола с 5,8 мас. % субстрата, 100 мг кат., 100 °С, 1,0 МПа	$330,6 \cdot 10^3$ $201,6 \cdot 10^3$ $135,0 \cdot 10^3$ $111,6 \cdot 10^3$ $136,8 \cdot 10^3$ $204,0 \cdot 10^3$	100 (циклогексан, 12% Pd/МСУНТ)	[67]
10	1,61% Ru/оксид графита-ИЖ	бензол	25 ммоль субстрата, 25 мг кат., 70 °С, 24 ч	–	99,9 (циклогексан)	[139]
11	7% Ni/УДА	толуол	25–200 °С, 0,105 МПа	0,04	–	[134, 135]
12	13% Pt/УНТ	<i>транс</i> - β - метилстирол <i>транс</i> -стильбен	0,2 г субстрата, 12 г толуола, 10 мг кат., 20– 25 °С, 0,1 МПа	–	–	[108]
13	2% Pd/ДНА	дифенилацетилен α -фенилкоричная кислота $\text{PhC}(\text{NHAc})=\text{CH}_2$ $\text{PhCH}=\text{C}(\text{NHAc})\text{C}$ OOMe	168 мг субстрата, 3 мл метанола, 1 мг кат., 50 °С, 2,0 МПа, 5 ч	120 4,2 5,3 4	–	[104]
14	0,18% Pd/УНВ/ПМВ	ацетилен	$\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{Ar} = 1,5:3,0:95,5$, 180 мг кат., 150 °С, 0,125 МПа	420–1440	59–64 (этилен)	[66]

Окончание таблицы 1.11

1	2	3	4	5	6	7
15	Pd/оксид графита	3-гексин 4-октин	субстрат: Pd=2500–10000, 5 мг кат., 1 мл толуола, 25 °С, 0,105 МПа	1122–1800 1620–2178	97,4–98,4 (алкен) 93,1–93,9 (алкен)	[91]
16	Pd/оксид графита-1	1-пентин 1-гексин 3-гексин 1-гептин 1-фенил-1-бутин	субстрат: Pd=2500, 5 мг кат., 1 мл толуола, 25 °С, 0,105 МПа	426 306 546 468 60	99,5 (алкен) 97,6 (алкен) 99,9 (цис-алкен) 90,6 (алкен) 94,6 (алкен)	[92]
	Pd/оксид графита-2	1-пентин 1-гексин 3-гексин 1-гептин 1-фенил-1-бутин		168 168 102 72 12	98,2 (алкен) 95,1 (алкен) 98,3 (цис-алкен) 100 (алкен) 100 (алкен)	

Примечание. УНВ-1 – $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$, УНВ-2 – $S_{уд} = 59 \text{ м}^2/\text{г}$; УНТ-1 – диаметр нанотрубок <10 нм, УНТ-2 – диаметр нанотрубок 60–100 нм; Ru/МСУНТ(60) – содержит 60% МСУНТ; Pd/оксид графита-1 – закрепление Pd из $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, Pd/оксид графита-2 – закрепление Pd из K_2PdCl_4 .

В ряде работ [56, 73, 88, 107, 114, 146] активность металлсодержащих (Pd, Pt, Ru) катализаторов, полученных на основе различных УНМ, изучена в реакции селективного гидрирования коричного альдегида (КА) (3-фенил-2-пропеналь) (Схема 1.8), основными продуктами которой являются коричный спирт (КС), гидрокоричный альдегид (ГКА), и гидрокоричный спирт (ГКС).

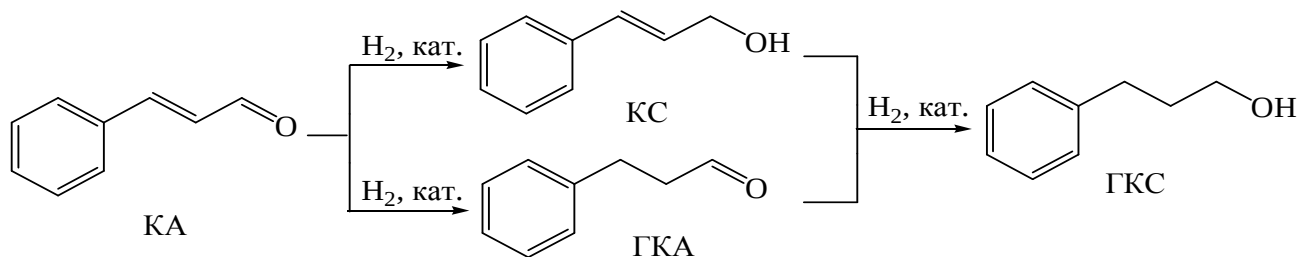


Схема 1.8. Реакция гидрирования коричного альдегида.

В работе [88] 5 мас. % Pd/графен оказался более активным и стабильным по сравнению с 5 мас. % Pd/УНТ в жидкофазном гидрировании С=С-связи в коричном альдегиде (Таблица 1.11, п. 4, Рисунок 1.19). Это может быть связано с высокой скоростью десорбции промежуточных продуктов реакции, благодаря доступности 2D-поверхности графена.

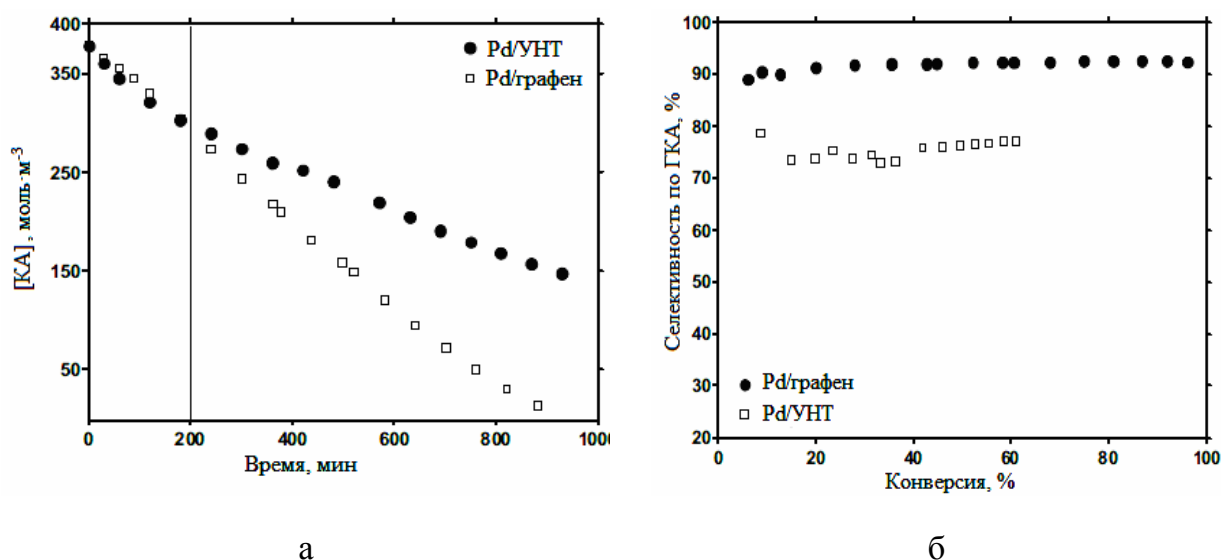


Рисунок 1.19. Каталитическая активность Pd/графен и Pd/УНТ (а) и зависимость селективности реакции по С=С-связи от конверсии субстрата (б) в жидкофазном гидрировании коричного альдегида при 80 °С [88].

В работе [107] гидрирование КА проведено по обеим двойным связям $C=C$ и $C=O$ (Таблица 1.11, п. 5, Схема 1.8) в присутствии 3% Pt/УНТ-1 (диаметр нанотрубок <10 нм) и 3% Pt/УНТ-2 (диаметр нанотрубок 60–100 нм). Более селективное гидрирование связи $C=O$ наблюдалось для 3% Pt/УНТ-2, в то время как полное гидрирование обеих связей $C=C$ и $C=O$ было отмечено на катализаторе 3% Pt/УНТ-1 за 4 ч реакции.

В более жестких условиях, существенно усложняющих процесс, в присутствии Ru/МСУНТ, Pt/МСУНТ КА гидрируется преимущественно по связи $C=O$ до КС [56]. По значениям TOF высокая каталитическая активность отмечена для Ru/МСУНТ(70) и Ru/МСУНТ(80) (Таблица 1.11, п. 6). Образцы Ru/МСУНТ(80) и Pt/МСУНТ(80) показали высокую начальную селективность по КС (Рисунок 1.20).

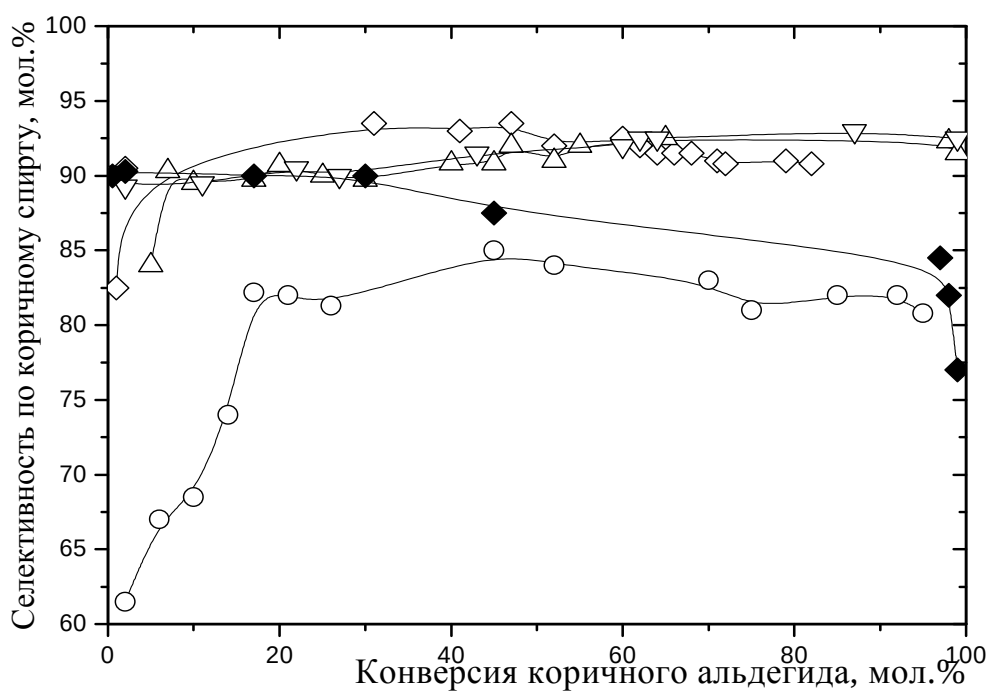


Рисунок 1.20. Зависимость селективности коричневого спирта от конверсии коричневого альдегида при его гидрировании на металлических катализаторах на различных углеродных носителях [56]: (○) Ru/МСУНТ(60), (◇) Ru/МСУНТ(70), (▽) Ru/МСУНТ(80), (Δ) Pt/МСУНТ(80), (◆) Pt/графит.

Степень конверсии КА для процессов с использованием катализаторов, на основе ОСУНТ, МСУНТ, УНВ и АУ, содержащих 2 мас. % металлов в умеренных условиях (100 °С, 2 МПа Н₂, 50–100 мг кат.) убывает в ряду Pt (85–96%) > Ru ≈ Ru/Pt (65–80%) > PtRu (45–60%) [146]. Системы PtRu показали лучшую селективность по КС: она в 1,5–2 раза выше, чем у соответствующих монометаллических катализаторов, по-видимому, вследствие синергетического эффекта между Ru и Pt. После высокотемпературной обработки катализаторов (700 °С в токе азота в течение 2 ч) активность Pt/УНВ и Pt/АУ не изменилась, а у образцов PtRu/УНВ отмечено увеличение конверсии КА и уменьшение селективности по КС, сопровождающееся, однако, увеличением селективности по ГКС. Для катализаторов Pt/МСУНТ и PtRu/МСУНТ термообработка привела к увеличению как селективности по КС (до 93%), так и конверсии КА (до 80%). Подобная тенденция наблюдалась и для носителя ОСУНТ. Согласно результатам анализа с помощью ПЭМ увеличение селективности не было обусловлено размером частиц металла, поскольку они значительно не изменились после термообработки. По мнению авторов [146], изменения активности после термообработки PtRu/МСУНТ обусловлены химическим влиянием поверхности МСУНТ на адсорбцию КА, благодаря переносу электронов от МСУНТ к металлу. Увеличение электронной плотности вокруг металлических частиц способствует адсорбции и активации КА. В то же время уменьшается вероятность координации связей С=С из-за отталкивания π-электронов от металлоцентров, следствием чего является увеличение селективности процесса по ненасыщенному спирту.

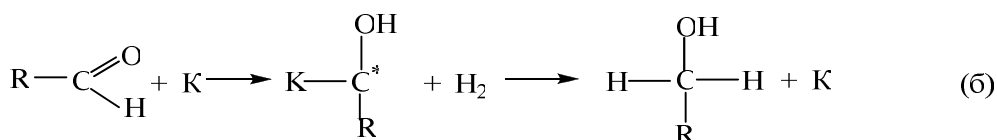
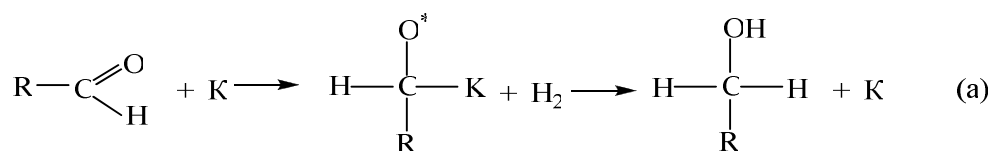
В работе [114] катализатор Pt/ВОГ был в 2,6–3,6 раза активнее Pt/С в гидрировании коричневого альдегида, кроме этого Pt/ВОГ продемонстрировал более высокую селективность по КС (Таблица 1.12). Реакция протекает лучше в полярных растворителях.

Жидкофазное гидрирование коричневого альдегида на Pt-катализаторах [114]

№ п/п	Катализатор	Растворитель	Конверсия, %	Селективность, %				ТОФ, мин ⁻¹
				ГКА	ГКС	КС	Другие	
1	Pt/ВОГ	Метанол	80,4	8,4	9,5	73,7	8,4	29,0
2		Этанол	73,9	7,1	9,7	83,2	0,0	26,7
3		Пропанол	32,7	11,3	6,1	82,6	0,0	11,8
4		Изопропанол	19,9	9,5	4,3	86,2	0,0	7,2
5		1-Бутанол	19,4	7,3	3,2	89,5	0,0	7,0
6		2-Бутанол	6,3	8,6	5,7	85,7	0,0	2,3
7		Пентанол	7,8	9,1	8,3	82,6	0,0	2,8
8		2-Пентанол	2,4	4,3	1,7	94,0	0,0	0,9
9	Pt/C*	Метанол	31,4	38,2	10,3	51,5	0,0	11,3
10		Этанол	20,1	21,6	8,1	70,0	0,0	7,3
11		Ацетон	12,6	52,3	37,2	10,5	0,0	4,5
12		ДМФА	<1	-	-	-	-	-

Примечание. Условия реакции: 10 мг (*9 мг) кат. (0,36 мг Pt), 20 мл растворителя, 8 ммоль субстрата, P_{H2} = 2 МПа, скорость мешалки 1000 об/мин.

Реакция гидрирования соединений с карбонильной группой имеет некоторые особенности. Для нее возможен карбонильный механизм с хемосорбцией по C=O связи (Схема 1.9, а), а также енольный механизм, когда реакция протекает по C=C связи и включает стадию енолизации соединения (Схема 1.9, б). При низкой температуре реакция протекает по первому механизму, при более высокой температуре преобладает второй механизм [176].



где R – Alk, Ar

Схема 1.9. Механизм гидрирования карбонильных соединений [176].

В работе [67] проведено жидкофазное гидрирование бензола до циклогексана (Схема 1.10, Таблица 1.11, п. 9) в присутствии Pd/МСУНТ. Конверсия бензола резко возрастает при содержании палладия в катализаторе более 8,0%, а также с увеличением времени проведения реакции (Рисунок 1.21). В случае 12,0% Pd/МСУНТ и конверсия бензола и селективность циклогексана достигают 100% после 4 и 5 часов проведения реакции.

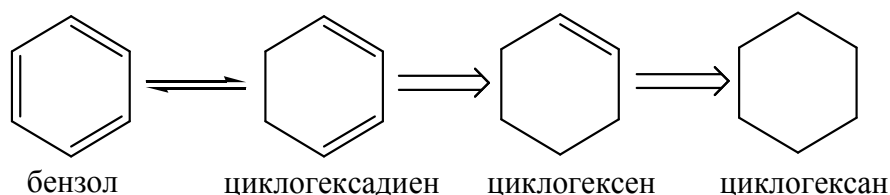


Схема 1.10. Реакция гидрирования бензола до циклогексана [67].

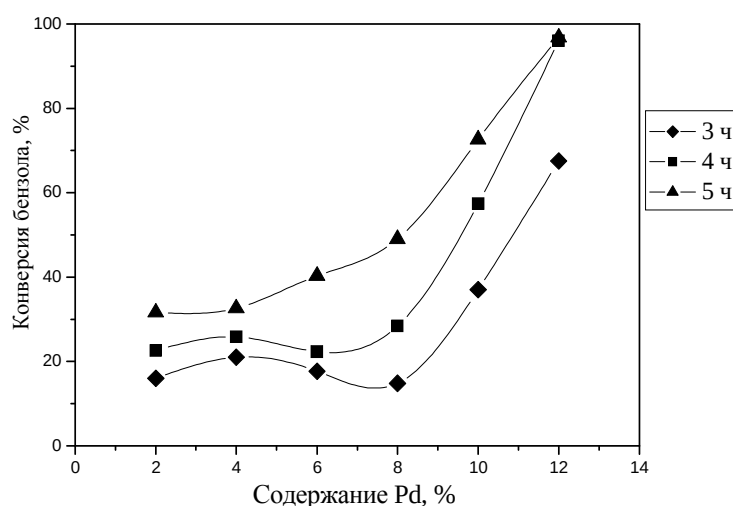


Рисунок 1.21. Конверсия гидрирования бензола на катализаторах Pd/МСУНТ [67].

Все катализаторы Pd/МСУНТ имеют высокую каталитическую активность (Таблица 1.13). Значения TOF (Таблица 1.13) и конверсия бензола (Рисунок 1.22) для Pd/МСУНТ выше, чем для палладия на цеолите (Pd/Y) и Pd/C при одинаковых условиях проведения реакции. Указанные различия обусловлены особенностями строения МСУНТ, скелетной структурой УНТ, капиллярным эффектом внутри нанотрубок, а также наличием достаточного места для реакции и десорбции продуктов. В результате, при гидрировании облегчается передача электронов от УНТ к палладию, а на поверхности

катализатора образуется избыток активированного водорода. Удельная поверхность АУ и цеолита больше, чем у МСУНТ. Однако в случае АУ слишком широкое распределение пор, что не выгодно для высокодисперсных частиц металла. К тому же смачивающая способность жидкого бензола на цеолите меньше, чем на углеродных материалах, т.е. удельная поверхность не является основным критерием для высокой активности [67].

Таблица 1.13

Каталитические характеристики палладиевых катализаторов в реакции гидрирования бензола [67]

Катализатор	TOF · 10 ⁻³ , с ⁻¹				
	Время реакции				Среднее значение
	3 ч	4 ч	5 ч	6 ч	
2,0% Pd/МСУНТ	5,03	5,43	6,29	5,32	5,51
4,0% Pd/МУСНТ	3,40	3,13	3,34	3,56	3,36
6,0% Pd/МСУНТ	1,96	1,71	2,62	2,72	2,25
8,0% Pd/МСУНТ	1,20	1,69	2,39	2,14	1,86
10,0% Pd/МСУНТ	2,34	2,78	2,87	2,57	2,28
12,0% Pd/МСУНТ	3,57	3,83	3,15	3,05	3,40
8,0% Pd/Y*	0,65	1,01	0,80	0,65	0,78
8,0% Pd/C	0,63	1,02	0,80	0,56	0,75

Условия реакции: 0,1 г катализатора, 12 мл раствора этанола с содержанием 5,8% бензола.

Примечание. *Y – цеолит.

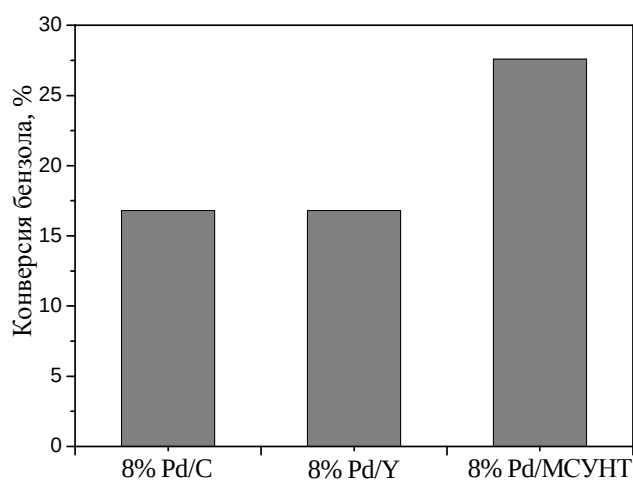


Рисунок 1.22. Конверсия гидрирования бензола на палладиевых катализаторах с разными носителями [67].

В этой же реакции была изучена активность композита [139], полученного из оксида графита, ионной жидкости и Ru (Ru/оксид графита-ИЖ), с массовым содержанием металла 1,61% в гидрировании двойных связей C=C ряда аренов и ненасыщенных циклических соединений (Таблица 1.11, п. 10). Выход циклогексана в гидрировании бензола составил 99,9%. Композит Ru/оксид графита-ИЖ сохраняет высокую активность даже после нескольких циклов использования (Рисунок 1.23). В работе [139] реакция жидкофазного гидрирования толуола была медленнее, чем реакция с участием бензола, метилциклогексан с выходом 90% образовывался за 24 ч. Стирол при гидрировании на Ru/оксиде графита-ИЖ давал два продукта: этилциклогексан (выход 72%) и этилбензол (выход 27%), а 1,3-циклогексадиен восстанавливался до циклогексана (26%) и циклогексена (68%). Низкие выходы продуктов наблюдались при гидрировании циклогексена (19,4%), нитробензола (10,7%), анилина (7,5%), фенола (12,3%) и пиридина (23,3%). Плохо восстанавливаются в присутствии Ru/оксид графита-ИЖ метоксибензол, хлорбензол и 1-метилимидазол [139].

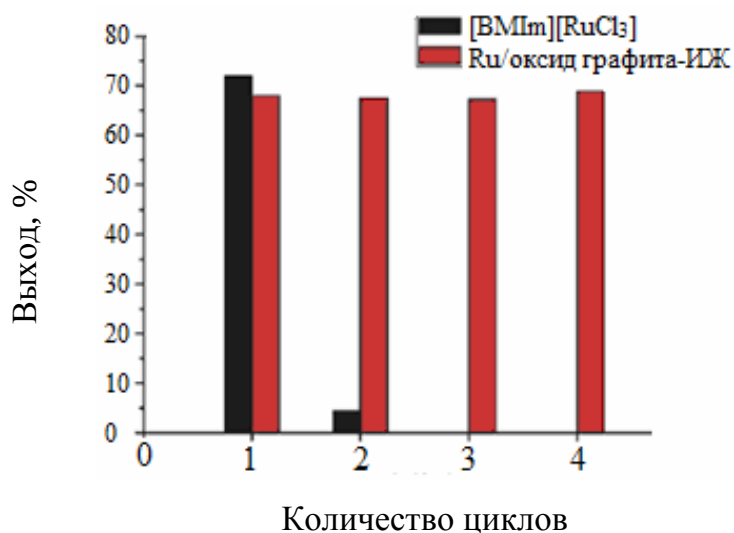


Рисунок 1.23. Стабильность Ru/оксид графита-ИЖ в реакции гидрирования бензола [139].

В работах [134, 135] Ni-содержащие ультрадисперсные алмазы (Ni/УДА) были испытаны в реакции гидрирования толуола до

метилциклогексана (Таблица 1.11, п. 11). Наибольшая степень превращения толуола (больше 90%) отмечена в присутствии Ni/УДА, предварительно обработанного воздухом при 653 К, при температуре около 170 °С (Рисунок 1.24).

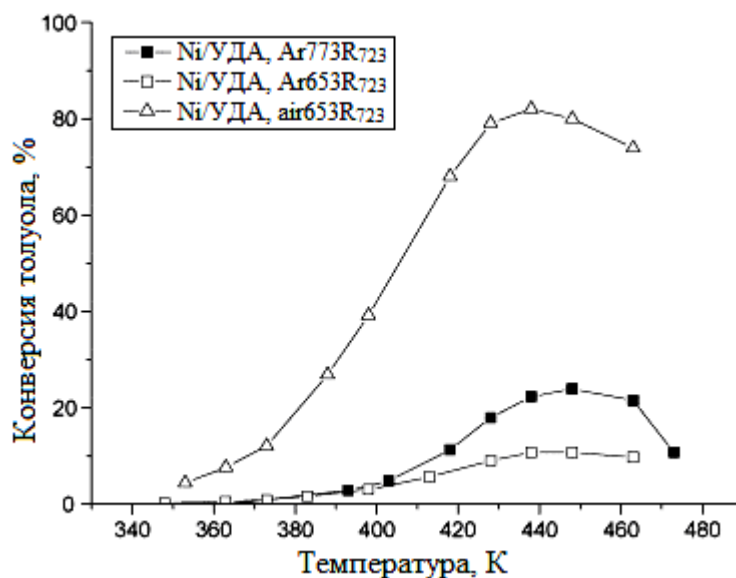


Рисунок 1.24. Конверсия толуола до метилциклогексана в зависимости от температуры реакции для Ni/УДА, предварительно обработанного аргоном (Ar) или воздухом (air) и восстановленного (R) при 723 К [134].

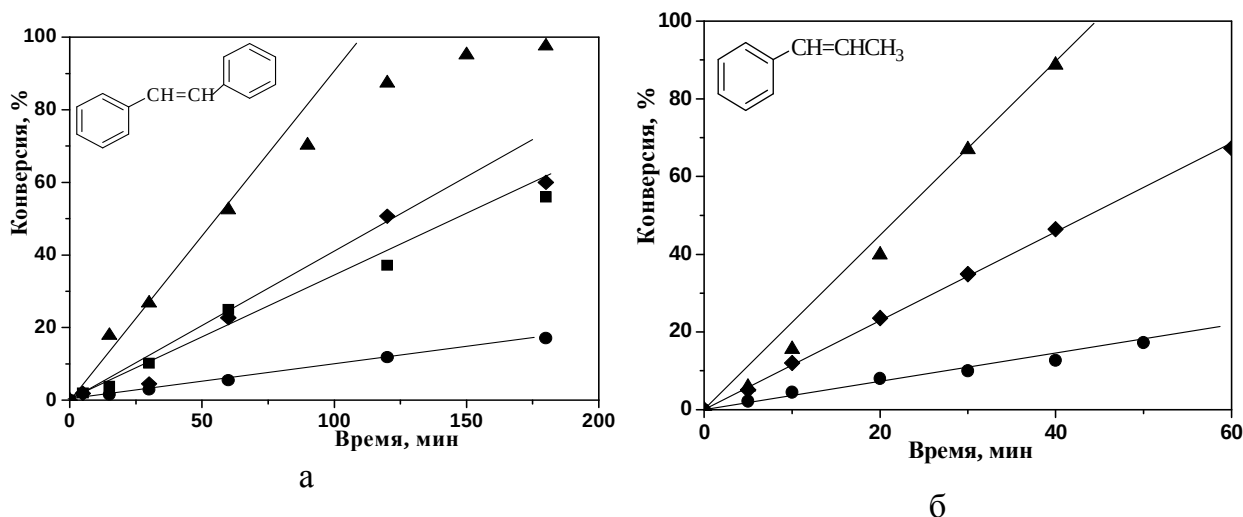


Рисунок 1.25. Каталитическое гидрирование а) *транс*-стильбена и б) *транс*- β -метилстирола на (▲) Pt/УНТ, (◆) Pt/С (коммерческий), (■) Pt/С (полученный в работе [108]), (●) Pt/графит [108].

На Рисунке 1.25 показаны результаты гидрирования *транс*- β -метилстирола и *транс*-стильбена до *n*-пропилбензола и 1,2-дифенилэтана, соответственно (другие продукты не обнаружены), в присутствии различных платиновых катализаторов [108] (Таблица 1.11, п. 12). Катализатор Pt/УНТ оказался активнее: его значения TOF в 6,0 раз больше, чем TOF для Pt/C (коммерческий) для реакции *транс*-стильбена и в 5,3 раза для восстановления *транс*- β -метилстирола. Закрепленные на внешней поверхности УНТ наночастицы Pt были легко доступны для молекул реагента, а молекулы продукта легко десорбировались, в отличие от Pt, закрепленной в системе микропор АУ.

Палладийсодержащие детонационные наноалмазы (Pd/ДНА) в работе [104] были использованы в качестве катализатора для гидрирования связей C=C и C $\equiv$ C (Схема 1.11, Таблица 1.11, п. 13). На примере гидрирования дифенилацетилена показано значительное каталитическое превосходство Pd(0)/ДНА над другими Pd(0)-содержащими углеродными наноносителями.

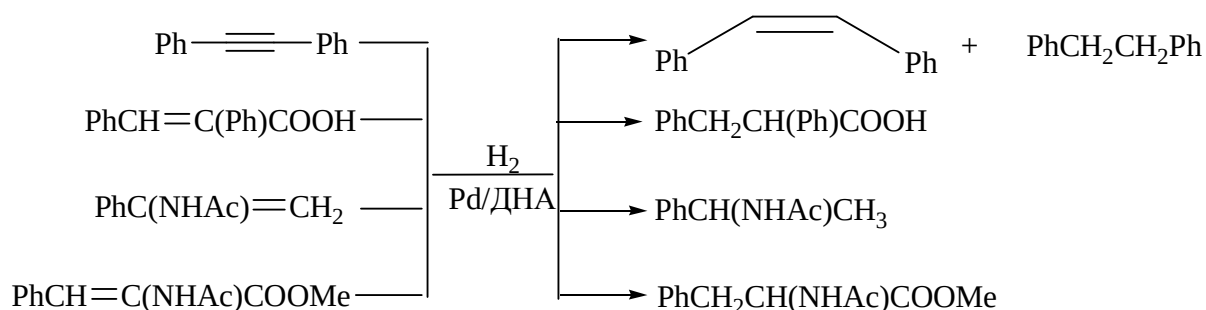


Схема 1.11. Реакция гидрирования непредельных органических соединений в присутствии катализатора Pd/ДНА [104].

Высокая каталитическая активность наноразмерного никеля, нанесенного на НА, в гидрогенизации ацетилена, по мнению авторов [136], обусловлена как «алмазной» структурой углеродной составляющей, так и природой функционального покрова. Большое количество гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп на поверхности НА оказывают значительное влияние на формирование активных никелевых центров по

сравнению с углем, полученным при сжигании сахара, и кристаллическим кварцем.

Гидрирование ацетилена было проведено на Pd/УНВ/ПМВ (ПМВ – пористые металловолокна) [64–66]. Установлено, что селективность катализаторов по этилену не зависит от размера частиц. При этом значения TOF Pd/УНВ/ПМВ увеличиваются с ростом размера частиц в диапазоне 8–13 нм (Таблица 1.14). Более активными в гидрировании ацетилена оказались катализаторы, полученные без предварительного окисления носителя. По мнению авторов, это связано с тем, что кислородсодержащие функциональные группы снижают концентрацию активного водорода на поверхности УНМ. Интересен факт появления на окисленных носителях побочных продуктов: этана и олигомеров [66]. Катализаторы, полученные методом микроэмульсии (ММЭ), содержащие частицы Pd меньшего размера (8 нм) дезактивируются быстрее, чем аналог, содержащий Pd, закрепленный ионным обменом [66].

Таблица 1.14

Характеристики Pd-содержащих катализаторов на основе УНВ/ПМВ и активированного угля [66]

Носитель	Предварительная обработка носителя	Метод получения	Содержание Pd, %	D _{Pd} , нм	Дисперсия Pd, %	TOF, с ⁻¹
УНВ/ПМВ	–	ММЭ	0,18	8	16,9	15
УНВ/ПМВ	–	ММЭ	0,18	11	13,7	23
УНВ/ПМВ	–	ММЭ	0,18	13	11,9	24
УНВ/ПМВ	H ₂ O ₂	ММЭ	0,18	11	13,7	14
УНВ/ПМВ	O ₃	ММЭ	0,18	11	13,7	18
УНВ/ПМВ	H ₂ O ₂	ионный обмен	0,15	5,5	19,8	7
АУ	–	–	10	3,2	35,0	6

Примечание. Условия реакции: C₂H₂:H₂:Ar = 1,5:3,0:95,5, 150 °С, 0,125 МПа Н₂.

В работе [91] Pd/оксид графита оказался активнее Pd/С в 2,5 и 2 раза в гидрогенизации 3-гексина и 4-октина, соответственно (Таблица 1.15).

Таблица 1.15

Гидрогенизация алкинов на катализаторах Pd/оксид графита и Pd/C [91]

Катализатор	Субстрат	S:Pd	Активность, $\text{см}^3\text{H}_2 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{гPd}^{-1}$	TOF, с^{-1}
Pd/оксид графита	3-гексин ^a	2,500	89,326	25,9
Pd/C	3-гексин	2,500	34,796	14,8
Pd/оксид графита	4-октин ^b	2,500	92,899	27,0
Pd/C	4-октин	2,500	44,336	18,9

Примечание. Условия реакции: 5 мг кат., 25 °С, 0,105 МПа H₂, растворитель – толуол (1 мл).

^a t=8 мин.

^b t=15 мин.

Катализаторы Pd/оксид графита-1 и Pd/оксид графита-2, синтезированные из соответствующих Pd-содержащих предшественников Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ и K₂PdCl₄ [92], изучены в гидрировании ряда алкинов до соответствующих 1-алкенов или *цис*-алкенов (Таблица 1.11, п. 16). Значения TOF для Pd/оксид графита-2 значительно ниже, чем для Pd/оксид графита-1. Авторы [92] объясняют это следующим образом: так как наночастицы Pd были сформированы и на внешней поверхности, и в межпластинчатом пространстве оксида графита, то для Pd/оксид графита-2 количество частиц Pd, расположенных в межпластинчатом пространстве, менее доступных для реагентов, выше по сравнению с Pd/оксид графита-1. Однако экспериментально это никак не подтверждено. В целом, отмечается высокая эффективность указанных катализаторов в гидрировании низших алкинов.

Резюмируя, на основании данных Таблицы 1.11 можно отметить, что в гидрогенизации разных непредельных органических соединений изучены разнообразные образцы металлосодержащих УНМ, показавшие хорошую активность и селективность. Однако отличия в выбранных условиях реакции и отсутствие количественных характеристик каталитической активности в ряде работ не позволяют выделить наиболее эффективные каталитические системы. Вместе с тем интересно влияние строения субстратов с кратными

связями на процесс гидрогенизации на металлсодержащих УНМ, что также недостаточно отражено в литературе.

1.5.3. Металлсодержащие углеродные наноматериалы в гидродегалогенировании галогенсодержащих органических соединений

Каталитическое гидродегалогенирование (ГД) является универсальным и наиболее безопасным с экологической точки зрения способом переработки отработанных галогенорганических соединений среди применяемых на сегодняшний день методов их утилизации (сжигание, захоронение (в том числе закачка в глубокие пласты), облучение, фотохимическая и окислительная деградация и др.). Галогенсодержащие органические соединения широко используются в обеспечении потребностей цивилизации, однако впоследствии представляют серьезную угрозу для окружающей среды. К ним относятся, например, давно запрещенные к использованию пестициды (гексахлорбензол, ДДТ и пр.), полихлорбифенилы (ПХБ) и образующиеся при их сжигании более опасные – полихлорированные дибензо-1,4-диоксины и дибензофураны, хлорфторуглероды и другие хлорорганические растворители (перхлорэтилен, 1,1,1-трихлорэтан, тетрахлорид углерода и винилхлорид) [177]. Ратифицировав в 2004 г. Стокгольмскую конвенцию по стойким органическим загрязнителям (СОЗ), Россия к 2025 году должна утилизировать более 25 тыс. тонн ПХБ [178].

Реакция каталитического ГД может быть осуществлена как в газовой, так и в жидкой фазах. В газовой фазе чаще всего проводят ГД легких алифатических галогенуглеводородов, в том числе галогенированных растворителей, реже аренгалогенидов [177, 179–194]. В качестве восстановителя может быть использован как молекулярный водород, так и водород из донора водорода (фосфористая кислота и фосфиты, муравьиная кислота и формиаты, спирты, гидриды металлов и пр.). Реакции ГД

галогенорганических соединений (условия проведения, катализаторы, механизмы) подробно рассмотрены в главах монографии [195–197].

Содержащийся во многих органических отходах хлорбензол (ХБ) с сильной связью С–С1 часто выбирается в качестве модельного субстрата для изучения реакции ГД [177]. Основным продуктом ГД хлорбензола является бензол, но авторами ряда работ подтверждено присутствие в реакционной смеси после окончания реакции дифенила [198, 199], хлорциклогексана и циклогексана [200]. Помимо ХБ [200–209] и его замещенных аналогов ГД подвергаются и другие моно- и полигалогензамещенные [98–103, 141, 199, 201, 210–279] арены. В качестве катализаторов используются металлы (Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Co, Zn, Cu) [98–103, 141, 198–205, 207–277], закрепленные на различных носителях: АУ, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, Fe₃O₄, «Сибунит», мезопористые молекулярные сита, полимеры и УНМ [98–103, 141, 198–201, 204–210, 213, 214, 216, 218–221, 223, 228–233, 239, 240, 242, 243, 245–252, 254, 255, 261, 267–272, 276, 278].

В реакции ГД 4-хлорфенола (4-ХФ) изучен родиевый катализатор на основе ВОГ [141]. Основными продуктами ГД хлорфенолов являются циклогексанон (ЦГН) и циклогексанол (ЦГЛ), которые представляют меньшую опасность для окружающей среды и широко используются в производстве множества полезных продуктов. Катализатор Rh/ВОГ показал полную конверсию 4-ХФ за 50 мин с селективностью по ЦГН и ЦГЛ 23,2% и 76,8%, соответственно. В Таблице 1.16 приведены результаты исследования влияния природы растворителя и природы носителя на ГД 4-ХФ. Начальная скорость реакции и конверсия 4-ХФ снижаются в ряду: вода > метанол > этанол > 2-пропанол > ТГФ > циклогексан. При варьировании природы растворителя меняется соотношение продуктов реакции: в метаноле и ТГФ преобладает фенол, тогда как в воде, этаноле и 2-пропаноле – ЦГН. В реакции, проводимой на Rh/ВОГ, наблюдалась максимальная начальная скорость по сравнению с процессами, в которых использовались

наночастицы Rh, закрепленные на других носителях (Таблица 1.17). Скорость реакции ГД и конверсия 4-ХФ снижались в ряду: Rh/ВОГ > Rh/TiO₂ > Rh/C > Rh/Al₂O₃ > Rh/Fe₃O₄. Высокую селективность по ЦГН проявляли Rh/ВОГ и Rh/TiO₂. Катализаторы Rh/C, Rh/Al₂O₃ и Rh/Fe₃O₄ оказались более селективны по фенолу. Исследуемый Rh/ВОГ также был очень стабилен в пяти повторно проводимых циклах.

Таблица 1.16

**Влияние растворителя на гидродехлорирование 4-хлорфенола
в присутствии Rh/ВОГ [141]**

Растворитель	Начальная скорость, $\Gamma_{Rh} \cdot \text{мин}^{-1}$	Конверсия, %	Селективность, %		
			Фенол	ЦГЛ	ЦГН
H ₂ O	111,4	95,9	16,9	18,2	64,9
Метанол	12,4	31,3	92,1	1,4	6,5
Этанол	2,1	8,5	39,5	7,7	52,8
2-Пропанол	2,1	7,9	49,5	9,6	40,9
ТГФ	0,6	2,7	80,1	1,4	18,5
Циклогексан	—	—	—	—	—

Примечание. Условия реакции: 5 мг катализатора, 5 мл растворителя, концентрация 4-ХФ 1,5 г/л; 30 °С, 0,1 МПа Н₂.

Таблица 1.17

**Влияние носителя на реакционную способность 4-хлорфенола
в гидродехлорировании в присутствии Rh-содержащих катализаторов [141]**

Носитель	Начальная скорость, $\Gamma_{Rh} \cdot \text{мин}^{-1}$	Конверсия, %	Селективность, %		
			Фенол	ЦГЛ	ЦГН
ВОГ	111,4	95,9	16,9	18,2	64,9
TiO ₂	66,0	85,5	18,7	17,1	64,2
C	45,4	64,5	71,1	4,2	24,7
Al ₂ O ₃	14,4	40,3	60,7	5,7	33,6
Fe ₃ O ₄	1,9	6,7	81,9	0	18,1

Существенную каталитическую активность и стабильность до четырех циклов Pd/ВОГ (Рисунок 1.26) в реакции ГД 4-ХФ (условия реакции: 5 мг

катализатора, 5 мл растворителя, концентрация 4-ХФ 1,5 г/л; 40 °С, 0,1 МПа H_2) [229] авторы связывают с однородностью и небольшим размером частиц Pd ($1,7 \pm 0,14$ нм), а также с электронно-дефицитным состоянием металла в катализаторе за счет сильного взаимодействия между активными центрами и функциональными группами поверхности ВОГ. Полная конверсия 4-ХФ и селективность по фенолу 100% были получены через 100 мин, в то время как для катализатора Pd/C конверсия 4-ХФ за такое же время составила только 51%. В ГД других моно- и дихлорфенолов (ДХФ) время достижения 100% конверсии возрастает в ряду субстратов: 3-ХФ (60 мин) < 2-ХФ (80 мин) < 4-ХФ (100 мин) < 2,4-ДХФ (120 мин) < 2,6-ДХФ (160 мин). Высокую каталитическую активность и стабильность Pd/ВОГ авторы объясняют сильным взаимодействием между активными центрами и функциональными группами на поверхности ВОГ, а электронно-дефицитное состояние металла обеспечивает устойчивость катализатора к дезактивации.

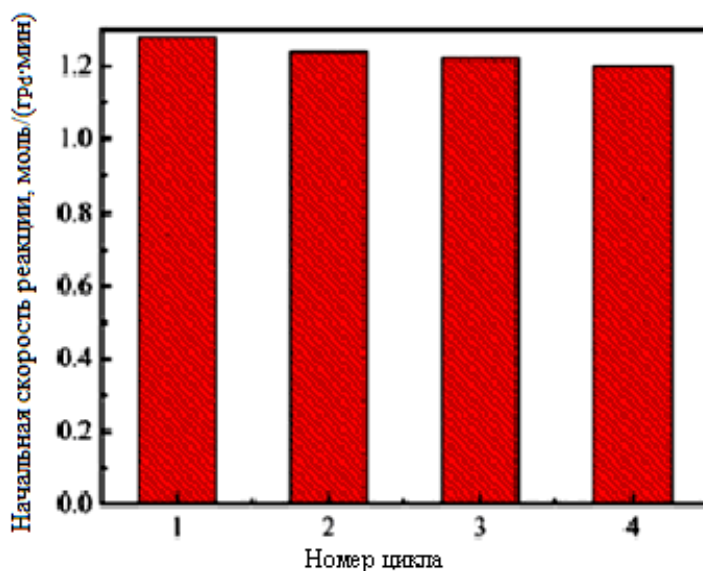


Рисунок 1.26. Начальная скорость реакции гидродехлорирования 4-хлорфенола в присутствии Pd/ВОГ [229].

В работах [271, 272] конверсия 2,4-ДХФ в водном растворе в присутствии нанокмпозитов Pd/Fe/МСУНТ достигала 100% за 72 часа. При этом хлорфенолы (2,4-ДХФ, 2-ХФ, 4-ХФ) превращались в фенол. Было обнаружено [271], что МСУНТ являются хорошими адсорбентами хлорфенола: за 1 мин

реакции скорость удаления 2,4-ДХФ составила 50% с чистыми МСУНТ. Адсорбционная способность возрастает с увеличением количества атомов хлора, а скорость удаления фенола, 2-ХФ, 4-ХФ и 2,4-ДХФ достигает соответственно 19,7%, 60,5%, 72,0% и 95,1%, что повышает применимость этого процесса для восстановления хлорорганических соединений *in situ*. На Pd/Fe/МСУНТ с размерами частиц 60–100 нм отмечается более активное ГД и более слабая адсорбция 2,4-ДХФ по сравнению с аналогичным наноккомпозитом с размерами частиц 10–20 нм [271].

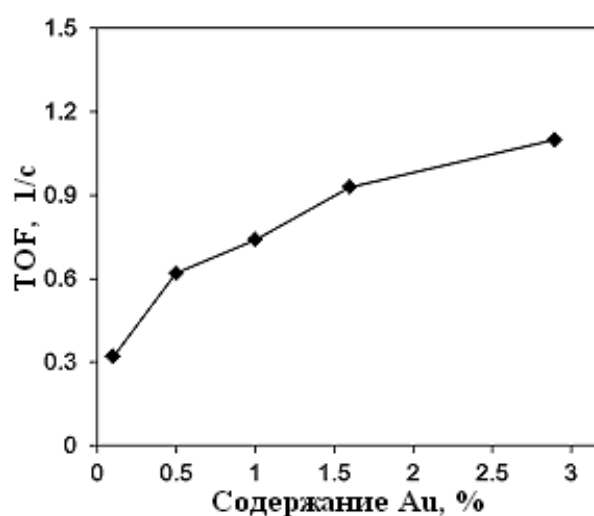


Рисунок 1.27. Зависимость TOF от содержания Au в гидродехлорировании 2,4-ДХФ на Pd-Au/МСУНТ [279]. Условия реакции: pH 12, концентрация катализатора: 0,25 г/л.

В работе [279] биметаллические катализаторы Pd-Au/МСУНТ в жидкофазном ГД 2,4-ДХФ оказались более активными, чем монометаллические Pd(1,7)/МСУНТ и Au(0,4)/МСУНТ. По мнению авторов, в биметаллических образцах происходит катионизация частиц Pd и увеличивается количество активных центров. С увеличением содержания золота наблюдалось увеличение значений TOF (Рисунок 1.27).

Одним из основных недостатков каталитического ГД является дезактивация катализатора, которая может быть вызвана, в первую очередь, ингибирующим действием галогенида водорода, образующегося в ходе реакции, а также разрушением носителя, спеканием активной фазы,

блокированием активных центров углеродистыми отложениями и пр. Для нейтрализации галогенида водорода в реакционную смесь добавляют основания, например, NaOH [199, 202, 203], но при высоких концентрациях щелочи устанавливается сильная щелочная среда, которая способна растворять палладий и в некоторых случаях разрушать носитель [203]. В работе [202] носитель до пропитки источником палладия обрабатывали гидроксидом натрия, что способствовало повышению эффективности катализатора.

В работе [242] ГД ПХБ проводилось в смеси 2-пропанол–вода. Присутствие воды, по мнению авторов, способствует растворению и ионизации неорганических соединений NaOH и NaCl, которые также могут накапливаться и блокировать активные центры катализатора, помимо хлороводорода.

Исследование [219] ГД 1,2-дихлорбензола (1,2-ДХБ) в среде, состоящей из двух несмешивающихся жидких фаз: 50% (мас./мас.) раствора KOH и органической фазы, состоящей из толуола, 2-пропанола и 1,2-ДХБ в присутствии палладиевых катализаторов (1 мас. % Pd) на основе необработанных УНВ (Pd/УНВ) и УНВ, предварительно обработанных кислотами HCl и HNO₃ (Pd/УНВ-HCl и Pd/УНВ-HNO₃, соответственно), показало, что добавление щелочи в реакционную массу связывает хлористый водород, предотвращая дезактивацию катализатора, и обеспечивая 100%-ное превращение 1,2-ДХБ (Рисунок 1.28). При этом в двухфазной среде отмечено незначительное уменьшение содержания палладия в катализаторе с 1,04 мас. % до 0,93 мас. %. При проведении ГД без раствора KOH происходит вымывание металла в раствор. Его содержание уменьшается с 1,02 мас. % Pd (до реакции) до 0,18 мас. % Pd (после реакции).

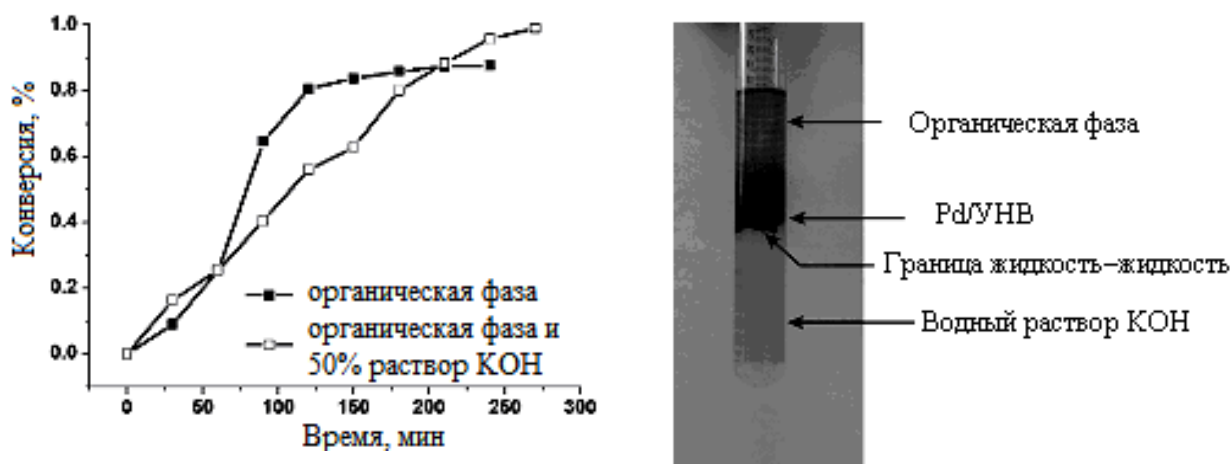


Рисунок 1.28. Каталитическое гидродехлорирование 1,2-ДХБ в различных реакционных средах [219].

Самая высокая скорость реакции ГД наблюдалась в присутствии катализатора Pd/УНВ-HCl (реакция полностью прошла за 30 мин) по сравнению с Pd/УНВ (время реакции 60 мин) и Pd/УНВ-HNO₃ (Рисунок 1.29). Катализатор Pd/УНВ-HCl имел самую высокую дисперсию палладия на поверхности носителя, что способствовало высокой адсорбции 1,2-ДХБ и низкой адсорбции растворителей. К тому же образцы Pd/УНВ и Pd/УНВ-HCl находились на границе раздела двух фаз в отличие от катализатора Pd/УНВ-HNO₃, гранулы которого находились только в водной фазе и не переходили в органическую фазу, даже при интенсивном перемешивании. Таким образом, обработка УНВ азотной кислотой приводит к существенному снижению скорости ГД 1,2-ДХБ (Рисунок 1.29).

ГД хлорбензола [102, 251], 1,3,5-трихлорбензола (1,3,5-ТХБ) [98–103], 2,4,8-трихлордибензофурана (2,4,8-ТХДФ) и гексахлорбензола (ГХБ) [102, 103] проведено в мультифазной системе в присутствии Pd/УДА (условия реакции: 5% раствор КОН, изооктан, раствор «Аликват 336», подача водорода 5 мл/мин, 25–100 мг катализатора, температура 30–200 °С).

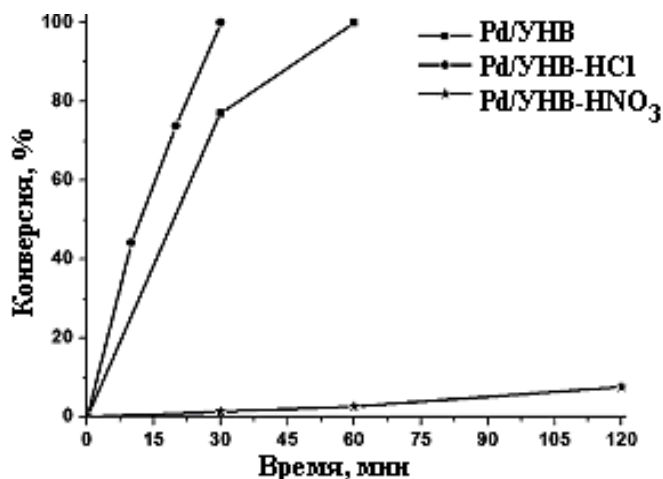


Рисунок 1.29. Активность палладиевых катализаторов в жидкофазном гидродеchlorировании 1,2-ДХБ [219].

Изучение [98–100] взаимосвязи между размером частиц Pd, закрепленных на УДА, и их каталитической активностью в реакции ГД 1,3,5-ТХБ (Таблице 1.18) показало, что наиболее активным (TON (Turnover Number) = 1510 – количество превращенного в ходе опыта субстрата, отнесенное к 1 молю металла в катализаторе) оказался катализатор 0,5% Pd/УДА с наименьшим размером частиц металла (1,5–2 нм). С увеличением массового содержания металла размер частиц растет, а каталитическая активность падает (Таблица 1.18). Для 1% и 2% Pd/УДА наблюдаются примерно одинаковые размеры частиц Pd (5–6 нм) и значения TON (около 400 моль/моль Pd). Наименьшую каталитическую активность проявил образец 5% Pd/УДА с наибольшим размером частиц металла – 8–10 нм. Таким образом, можно отметить структурную чувствительность реакции ГД.

Таблица 1.18

Структурные и каталитические характеристики Pd/НА (по данным [100])

Катализатор	Размер частиц Pd*, нм	TON, моль/моль Pd
0,5% Pd/УДА	1,5–2	1510
1% Pd/УДА	5–6	405
2% Pd/УДА	5–6	416
5% Pd/УДА	8–10	200

Примечание. * Средний размер частиц палладия по данным рентгенофазового анализа (РФА).

В [98] отмечено, что катализаторы на основе УДА высоко селективны в реакции ГД 1,3,5-ТХБ: бензол оказался основным продуктом уже на 30% конверсии 1,3,5-ТХБ и стал единственным продуктом после 30 мин реакции, что значительно превышает эффективность 5% Pd/C.

Ступенчатый механизм реакции ГД 1,3,5-ТХБ (Схема 1.12) подтвержден кинетическими кривыми, полученными на катализаторе 1% Pd/УДА (Рисунок 1.30).

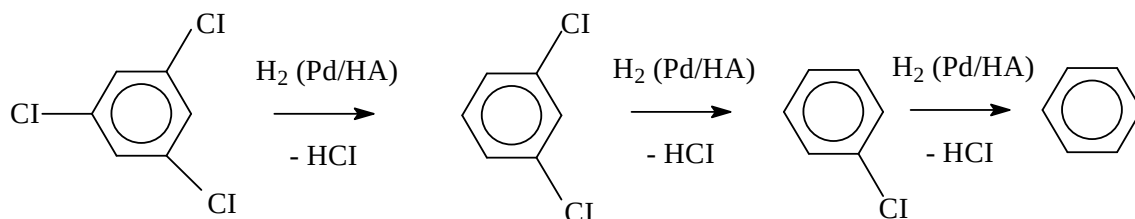


Схема 1.12. Схема реакции гидродехлорирования 1,3,5-трихлорбензола [98].

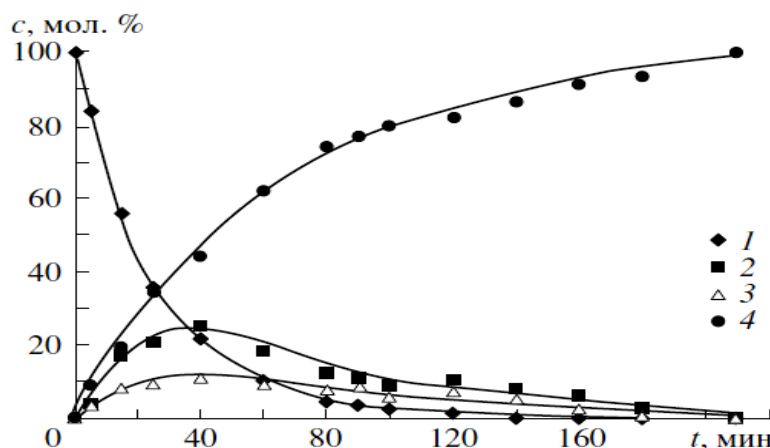


Рисунок 1.30. Кинетические кривые мультифазного ГД 1,3,5-ТХБ на катализаторе 1% Pd/УДА [103]: 1 – 1,3,5-ТХБ, 2 – дихлорбензол, 3 – хлорбензол, 4 – бензол.

Каталитические свойства Pd/УДА с содержанием металла от 0,5% до 5% были сопоставлены с лабораторно полученным катализатором 5% Pd/C и коммерческим катализатором фирмы Fluka (5% Pd/C) (Таблица 1.19, Рисунок 1.31). Мерой активности служили время полупревращения (τ_{50}) и время превращения на 90% (τ_{90}). Авторами [102] было обнаружено, что на катализаторах сравнения, в большинстве случаев, за разумные значения времени реакции (до 500 мин) не удавалось достичь полного превращения субстрата в соответствующее нехлорированное соединение (бензол или

дибензофуран). Из Рисунка 1.31 видно, что 5% Pd/УДА в реакции ГД 1,3,5-ТХБ существенно превосходит свои аналоги на основе АУ.

Таблица 1.19

Время полупревращения и время 90%-го превращения субстратов в мультифазной системе в присутствии Pd-содержащих катализаторов [102]

Катализатор	Размеры частиц, нм	ХБ		1,3,5-ТХБ		2,4,8-ТХДБФ		ГХБ	
		τ ₅₀	τ ₉₀	τ ₅₀	τ ₉₀	τ ₅₀	τ ₉₀	τ ₅₀	τ ₉₀
5% Pd/C (Fluka)	5–30	35	110	275	670	7	24	15	46
5% Pd/C	4–40	109	–	–	–	650	–	83	300
5% Pd/УДА	5–7	12	47	10	40	5	10	13	30
2% Pd/УДА	4–5	7	15	10	60	12	23	23	50
1% Pd/УДА	4–5	7	15	10	65	14	30	25	50
0,5% Pd/УДА	2,5–4	3	10	75	200	95	–	30	–

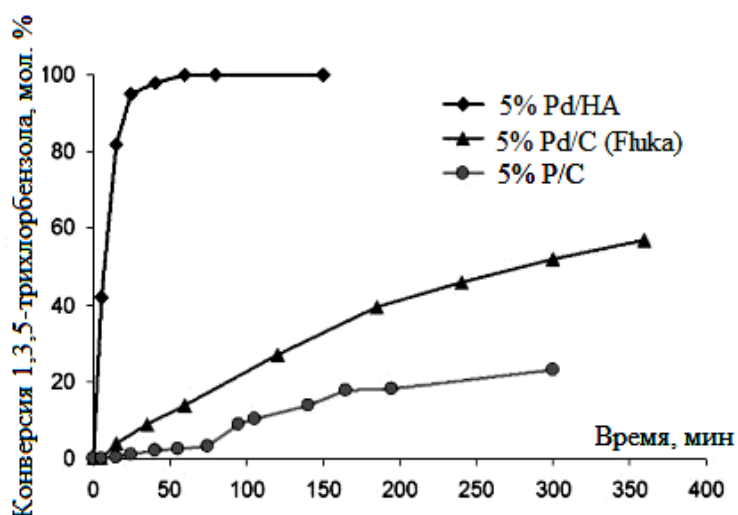


Рисунок 1.31. Конверсия 1,3,5-трихлорбензола в многофазном ГД в присутствии Pd/УДА, Pd/C и Pd/C (Fluka) [101].

По данным газовой хроматографии при ГД хлорбензола в качестве продуктов образуются только HCl и бензол. Бензол наблюдался в реакционной смеси уже с первых минут реакции, а на катализаторе Pd/C только после 30 мин реакции и в следовых количествах [251].

ГД полихлорбензолов и 2,4,8-трихлордибензофурана (2,4,8-ТХДБФ) протекает с последовательным замещением атомов хлора на водород, и ее конечными продуктами являются бензол и дибензофуран соответственно.

Циклогексан или другие побочные продукты в мультифазной системе не образуются. Как видно из Таблицы 1.19, при снижении содержания Pd активность катализаторов в реакции ГД хлорбензола увеличивается. При содержании палладия 0,5 мас. % время полупревращения субстрата составляет 3 мин, а 90%-ное превращение происходит за 10 мин (для сравнения: в присутствии 5% Pd/УДА эти величины составляют 12 и 47 мин, а в присутствии 5% Pd/C (Fluka) – 35 и 109 мин соответственно).

ГД полихлорбензолов и 2,4,8-ТХДФ наиболее удачно идет на катализаторе 5% Pd/УДА, однако значения времени превращения сопоставимы с 5% Pd/C (Fluka).

Полное превращение 1,3,5-ТХБ в реакции ГД на катализаторе 5% Pd/УДА происходит за 50 мин. За такое же время 2,4,8-ТХДФ полностью переходит в дибензофуран. На катализаторе Fluka 100% превращение 2,4,8-ТХДФ достигается за 110 минут, а в случае катализатора 5% Pd/C не достигается вовсе.

В работе [102] показано, что активность катализаторов 0,5–5% Pd/УДА на порядок выше, чем у аналогичных катализаторов на основе АУ. Катализатор 1% Pd/УДА показал самую высокую активность в ГД 1,3,5-ТХБ и ГХБ, что, согласно результатам ПЭМ, объясняется строением катализаторов. Частицы палладия на УДА имеют упорядоченную структуру и находятся в высокодисперсном состоянии (4–10 нм) в основном на краях кристаллов носителя, по сравнению с частицами палладия на АУ, представляющие агрегаты от 5 до 40 нм без четкой кристаллической структуры. На поверхности катализатора 5% Pd/C (Fluka) частицы металла (более 10 нм) распределены неравномерно, а местами и вовсе отсутствуют.

Обобщая данные по ГД моно- и полигалогенаренов в присутствии металлосодержащих УНМ (Таблица 1.20), можно видеть, что работы в данном направлении ведутся: подбираются условия реакций, составы реакционных смесей и каталитических систем, но таких работ не так много и также отсутствуют количественные данные каталитической активности и селективности потенциальных катализаторов. Поэтому изучение металлосодержащих УНМ в реакциях ГД галогенаренов весьма актуально для создания эффективных катализаторов и важно для решения проблемы утилизации галогеносодержащих отходов.

Таблица 1.20

Металлсодержащие углеродные наноматериалы в жидкофазном гидрохлорировании хлораренов

№ п/п	Катализаторы	Субстраты	Условия реакции	Активность катализаторов, мин ⁻¹	Выход продуктов / селективность, %	Литература
1	0,94% Rh/ВОГ	4-хлорфенол	1,5 г/л субстрата, 5 мл растворителя, 5 мг кат., 30 °С, 0,1 МПа	714	см. Таблицы 1.16 и 1.17	[141]
2	0,91% Pd/ВОГ	4-хлорфенол	1,5 г/л субстрата, 5 мл растворителя, 5 мг кат., 40 °С, 0,1 МПа	–	100 (фенол)	[229]
3	Pd/Fe/МСУНТ	2-хлорфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол	5 мг/л субстрата, 3 г/л кат., рН 4, 30 °С, 0,1 МПа	–	–	[271, 272]
4	Pd-Au/МСУНТ	2,4-дихлорфенол	1 ммоль субстрата, 50 мг кат., рН 12 (1М NaOH), 20 °С, 0,1 МПа	18–66	–	[279]
5	1% Pd/УНВ	1,2-дихлорбензол	2,5 мл субстрата, 7 мл толуола, 4 мл 2-пропанола, 4 мл 50%-ого раствора KOH, 50 °С, 0,1 МПа	–	–	[219]
6	0,5–5% Pd/УДА	1,3,5- трихлорбензол	0,01–0,8 ммоль субстрата, 7 мл изооктана, 0,26 ммоль «Аликват 336», 25–100 мг кат., 6 мл 5%-ого раствора KOH, 50 °С, 0,1 МПа	–	–	[98, 99, 101–103]

1.6. Строение активных металлоцентров в металлсодержащих катализаторах и их роль в процессах гидрогенизации

Под активными металлоцентрами понимаются атомы или группы атомов, закрепленные на поверхности носителя и участвующие в реакции. Наиболее часто используемыми активными металлами для катализаторов процессов гидрогенизации являются палладий или платина. Оба металла относятся к переходным d-элементам и обладают схожими свойствами (Таблица 1.21). Однако палладий отличает электронная конфигурация с полностью заполненным 4 уровнем, что определяет его специфическое поведение. Платина имеет незаполненные d-орбитали. Поэтому взаимодействие каждого металла с водородом и субстратом, способность активировать водород и передавать его адсорбированному восстанавливаемому субстрату, по-видимому, проходят по-разному.

Таблица 1.21

Некоторые характеристики платины и палладия

Характеристики	Платина	Палладий
Атомный номер	78	46
атомная масса, а. е. м.	195,08	106,42
Радиус атома	0,139 нм	0,137 нм
Электронная конфигурация	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ 6p ⁰	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰
Электроотрицательность по Полингу	2,28	2,20
Электродный потенциал	Pt←Pt ²⁺ 1,20 В	0
Степени окисления	0, +1, +2 (наиболее часто), +3, +4 (часто), +5, +6 (очень редко)	+4, +2, 0
Молярный объём, см ³ /моль	9,1	8,9
Структура решётки	гранецентрированная кубическая	гранецентрированная кубическая
Параметры решётки, Å	3,920	3,890

Закрепленные на поверхности углеродного наноносителя платина или палладий, рассматриваемые в данной работе, представляют собой наночастицы от 4 до 8 нм (см. раздел 2.1), и по размеру их можно отнести к

кластерам. Принимая, что наночастицы имеют сферическую форму, можно оценить размер частиц, изменение которого приводит к изменению адсорбционных свойств и удельной каталитической активности (TOF) [280]:

$$r \leq \frac{\bar{V} \cdot 2\sigma}{RT} = \frac{8,7(8,9) \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot (1-2)}{8,31 \cdot 318} = (7-14) \text{ нм},$$

где молярный объем для платины и палладия составил $8,7 \cdot 10^{-6}$ и $8,9 \cdot 10^{-6}$ м³/моль соответственно, поверхностное натяжение металлов $\sigma \sim 1-2$ Дж/м², температура реакции 318 К. Таким образом, размеры частиц исследуемых образцов соответствуют вычисленному диапазону. Влияние размера частиц на протекание каталитических реакций рассматривается в ряде работ [281–285].

Зная радиус атомов металлов, можно рассчитать количество (N) входящих в них атомов ($V_{\text{нч.}} = N \cdot V_{\text{ат.}}$), которое для сферических металлоцентров составило примерно от 7500 до 25000 атомов. Поскольку радиус атома палладия чуть меньше по сравнению с платиной, количество его атомов в наночастицах такого же размера, как у Pt будет больше. Конечно, не все атомы будут находиться на поверхности частицы, а, значит, и не будут участвовать в катализе. Атомы, находящиеся на поверхности наночастиц также будут обладать разной каталитической активностью, либо не обладать ею вовсе, так как поверхность неоднородна геометрически, а, следовательно, электронно и энергетически. Сферические наночастицы платины и палладия с гранецентрированной кубической структурой решетки (кубооктаэдр) содержат низкокоординированные (атомы поверхности (100), углы и ребра) и высококоординированные поверхностные центры (атомы поверхности (111)) [286] (Рисунок 1.32). С увеличением размера наночастиц соотношение атомов, располагающихся на поверхностях (111), (100) и «дефектах» (углы и ребра) меняется (Рисунок 1.33). Так, в частицах размером около 3 нм более сильное изменение пропорций поверхностей, чем у более крупных частиц, обладающих меньшей долей атомов «дефекта».

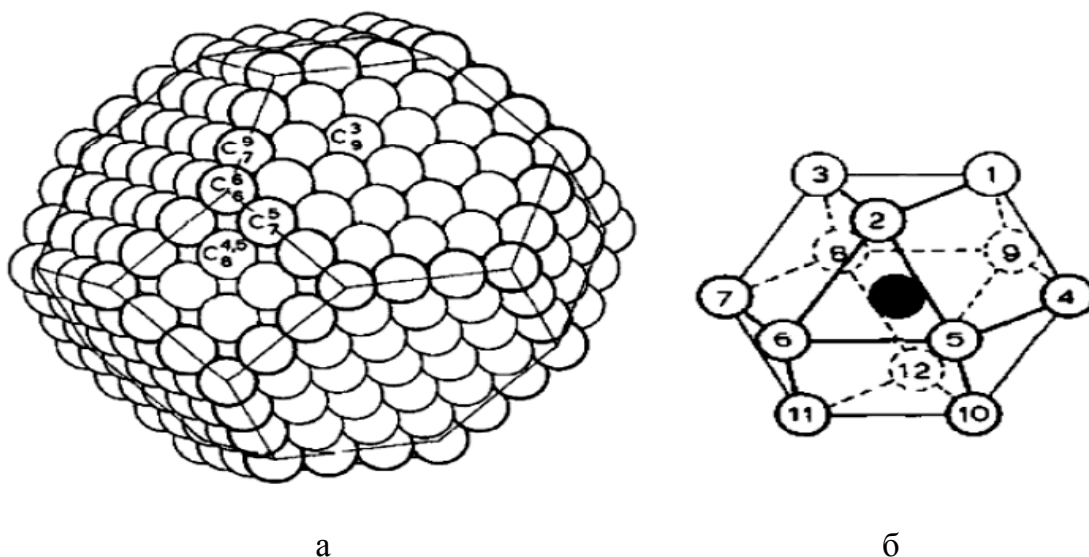


Рисунок 1.32. Модель наночастицы переходного металла (кубооктаэдр) (а), визуализация ближайших соседних атомов в гранецентрированной кубической решетке (б) [286].

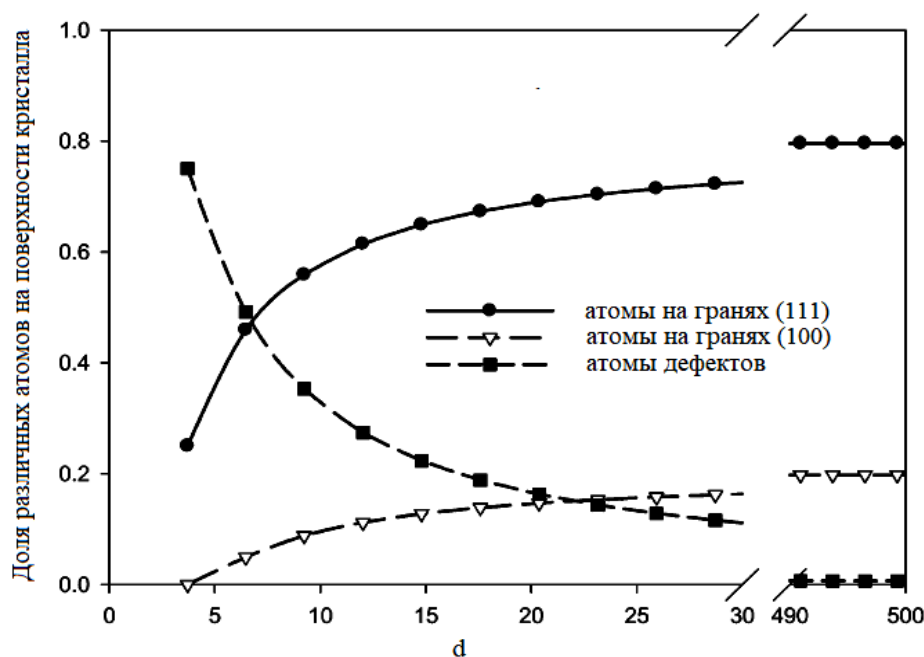


Рисунок 1.33. Изменение доли различных поверхностных атомов кубооктаэдра от размера наночастицы [286].

Для изучения связи между свойствами кластеров металлов и их размером часто используют модели оболочки: «электронной оболочки» и «структуры атомной оболочки», из которых возникают, так называемые «магические числа»: $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92, 138 \dots$ – количество закрытых электронных

оболочек и $N = 13, 55, 147, 309, 561 \dots$ – количество атомов соответственно [287–290], а также модели поверхностей металлов [283, 291]. В случае, когда число атомов меньше 13, каждый атом будет поверхностным. Для $N \geq 13$ появляются поверхностные и внутренние атомы [282, 287, 288] (Таблица 1.22).

Так, согласно [282] в наночастицах размером 2–10 нм числа обоих видов атомов сравнимы, а с увеличением размера частиц до размера, превышающего 30 нм, доля поверхностных атомов составляет меньше 2%. Строение и свойства наночастиц металлов изучены экспериментальными и теоретическими методами, однако для первых необходимы методы с разрешением на атомном уровне, например, ПЭМ.

Таблица 1.22

Соотношение между числом атомов в кластере оболочки с поверхностными атомами и диаметром [288]

Число атомов в кластере	13	55	147	349	561	923	1415	2057	2869	3871	5083	6525
Число поверхностных атомов	12	42	92	162	252	362	492	812	1002	1212	1442	1692
Доля поверхностных атомов, %	92	76	63	46	45	39	35	39	35	31	28	26
Диаметр, нм	0,7	1,13	1,56	2,00	2,44	2,88	3,33	3,77	4,21	4,65	5,09	5,53

При адсорбции водорода на кристаллах платины и палладия идет гомолитическая активация H_2 с образованием поверхностных гидридов и объемных гидридных фаз [156]. В случае кластеров металлов процессы адсорбции протекают по-другому [161, 178] (см. выше в разделе 1.5). Для объяснения каталитической активности платины и палладия можно использовать данные квантово-химического моделирования их кластеров небольших размеров, процессов адсорбции и десорбции водорода на их поверхностях, а также реакций гидрирования, поскольку закономерности, которые наблюдаются для малых кластеров, могут быть перенесены и на большие кластеры, используемые в каталитических системах.

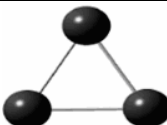
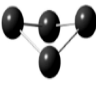
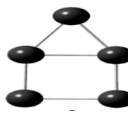
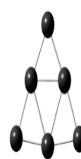
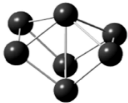
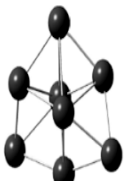
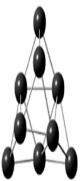
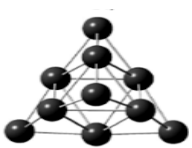
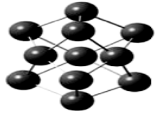
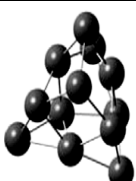
1.6.1. Кластеры платины и их каталитическая активность в гидрировании

В научной периодике встречается достаточно много работ, посвященных изучению кластеров платины разного количественного состава Pt_n : так, кластерам с $n = 1-13$ посвящены работы [292–310], с $n = 15-27$ – работы [307–309, 311], с $n = 30, 32, 38, 39, 55$ – работы [309–313]. Есть также исследования, посвященные моделированию плоской $Pt(111)$ и ступенчатой $Pt(221)$ поверхностей методом Density Functional Theory (DFT), позволившие описать ровные участки крупных частиц и дефекты мелких частиц металла соответственно [314], а также исследования частиц размером 1–7 нм на поверхностях $Pt(111)$ и $Pt(100)$ методом спектроскопии генерации суммарных частот *in situ* во время гидрирования фурана [315]. Для кластеров Pt с небольшим числом атомов ($n = 2-6$) предпочтительны плоские конфигурации (Таблица 1.23), для кластеров с большим числом атомов характерны трехмерные компактные структуры [294, 297, 298, 309]. Для малых кластеров ($n = 2-12$) с увеличением их размера возрастает энергия связывания ($E_{св.}$), приходящаяся на один атом кластера, и скачкообразно меняется разница между энергиями высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями (ВЗМО и НСМО, соответственно) (Таблица 1.23). Аналогичная ситуация наблюдается и для более крупных кластеров с $n = 15-24$ (Рисунок 1.34).

В работе [295] отмечается, что с увеличением размеров кластеров возрастает их реакционная способность. Кластеры с «магическими числами» атомов считаются более устойчивыми. Кластеры платины в диапазоне размера $n = 13-55$ начинают проявлять металлические характеристики [310]. Добавление заряда (+1 или –1) оказывает незначительное влияние на геометрию кластеров и электронные характеристики участвующих при этом орбиталей в Pt_{13} и еще меньшее в Pt_{38} и Pt_{55} .

Таблица 1.23

**Некоторые энергетические характеристики наиболее стабильных структур
кластеров Pt_n ($n = 2-12$) (по данным [294, 295])**

Кластер				
	Pt_2	Pt_3	Pt_4	Pt_5
$E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$, эВ	3,01	1,85	1,96	2,07
$E_{св.}/\text{атом}$, эВ	1,40	1,85	2,02	2,14
Кластер				
	Pt_6	Pt_7	Pt_8	Pt_9
$E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$, эВ	1,49	1,22	1,37	2,79
$E_{св.}/\text{атом}$, эВ	2,23	2,41	2,47	2,59
Кластер				
	Pt_{10}	Pt_{11}	Pt_{12}	
$E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$, эВ	2,92	4,08	3,15	
$E_{св.}/\text{атом}$, эВ	2,71	2,94	2,98	

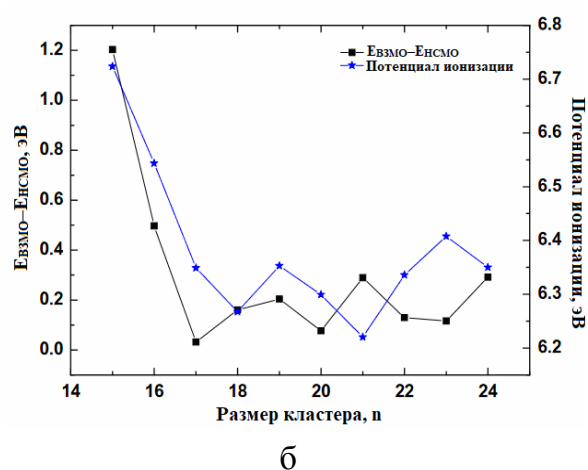
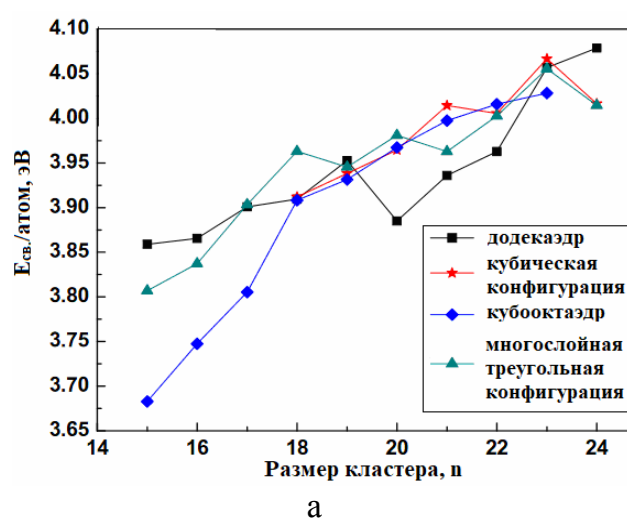


Рисунок 1.34. Зависимости энергии связывания ($E_{св.}$) приходящейся на один атом кластера (а), энергетической щели ($E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$) и потенциала ионизации (б) от размера кластера Pt_n ($n = 15-24$) [304].

Интересны результаты исследований структуры частиц платины, закрепленных на оксидных [306, 316, 317] и углеродных носителях [304, 305, 308, 318–322]. При моделировании (DFT/PBE, DMol³, OpenMX) адсорбции одиночного атома Pt и кластеров Pt_n (n = 3, 7, 13) на поверхности графена и однослойной углеродной нанотрубки (Рисунок 1.35) атомы металла склонны образовывать кластеры, а не диспергироваться на поверхности носителя. Адсорбция платины происходит на мостиковых центрах между соседними атомами углерода и на краю графена [318, 319, 321, 322] и на внешней поверхности ОСУНТ, при этом отмечена сильная зависимость энергии связывания от кривизны графена [319, 320]. С увеличением кластеров Pt возрастает прочность связей Pt–C [318, 320] и перенос заряда к ОСУНТ. При взаимодействии с поверхностью графена существенно деформируются кластеры Pt₄, происходит удлинение связи Pt–Pt с 2,76 (в свободном кластере Pt₄) до 2,85 Å, однако замена графена на ОСУНТ повышает стабильность данного кластера [320]. Присутствие носителя ОСУНТ предполагает более высокую каталитическую активность кластеров Pt по сравнению со свободными кластерами Pt в результате более легкой гибридизации электронных состояний при адсорбции молекулы кислорода с электронным состоянием кластера Pt в первом случае [321].

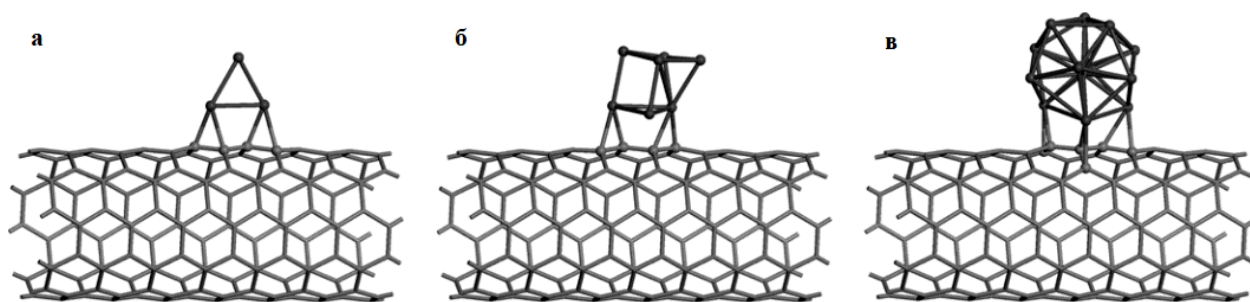


Рисунок 1.35. Адсорбционные конфигурации кластеров Pt₃ (а), Pt₇ (б) и Pt₁₃ (в) на ОСУНТ (5, 5) [319].

На Рисунке 1.36 показана наиболее стабильная геометрическая структура Pt₄, моделирование которой (DFT/PAW, PBE) проведено в работе [305], имеющая форму тетраэдра, которая располагается на графене с

дефектом типа одиночная вакансия. Нижний атом Pt образует три ковалентные связи с соседними атомами С на графене. Средняя длина связи между четырьмя атомами Pt составляет 2,59 Å, расстояние между нижним атомом Pt и атомами С – 1,97 Å. Средняя высота кластера Pt от поверхности графена составляет 1,82 Å. Электроны от атомов Pt переходят к поверхности графена, что приводит к переносу положительного заряда в кластере Pt₄. Рассчитанные энергия когезии кластера Pt₄ и энергия связи его с поверхностью графена составили -2,64 эВ и -7,09 эВ соответственно, что подтверждает стабильность полученной системы.

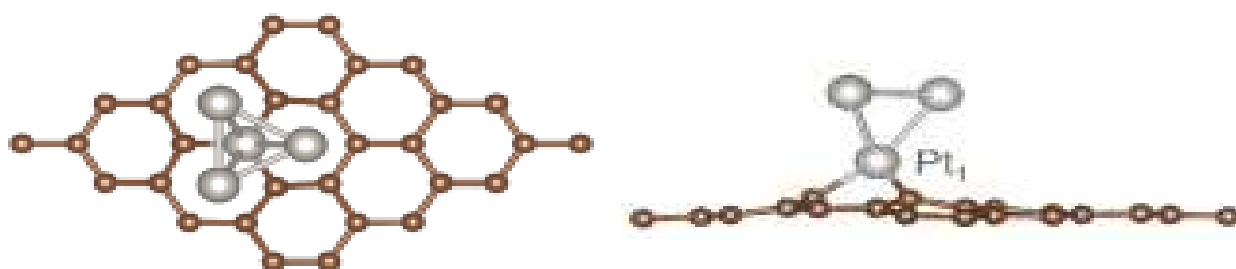


Рисунок 1.36. Геометрическая структура Pt₄ на одной вакансии графена [305].

В работе [308] выполнено моделирование (DFT/PBE, DMol³) взаимодействия кластеров Pt_n разного размера (диаметр 0,3–1,0 нм за счет одного атома платины) с поверхностью бездефектного графена (Рисунок 1.37, а, г), графена с дефектом одиночная вакансия (Рисунок 1.37, б, д) и графена с дефектом Стоуна–Уэйлса (5775) (Рисунок 1.37, в, е). Наиболее стабильные структуры кластеров Pt_n получены при взаимодействии с графеном, содержащим дефект одиночная вакансия. Для этих структур выше оказалась и энергия адсорбции. Однако с увеличением размеров кластеров энергия адсорбции уменьшается, исключением являются Pt₁₈ и Pt₆, для которых отмечается увеличение энергии адсорбции.

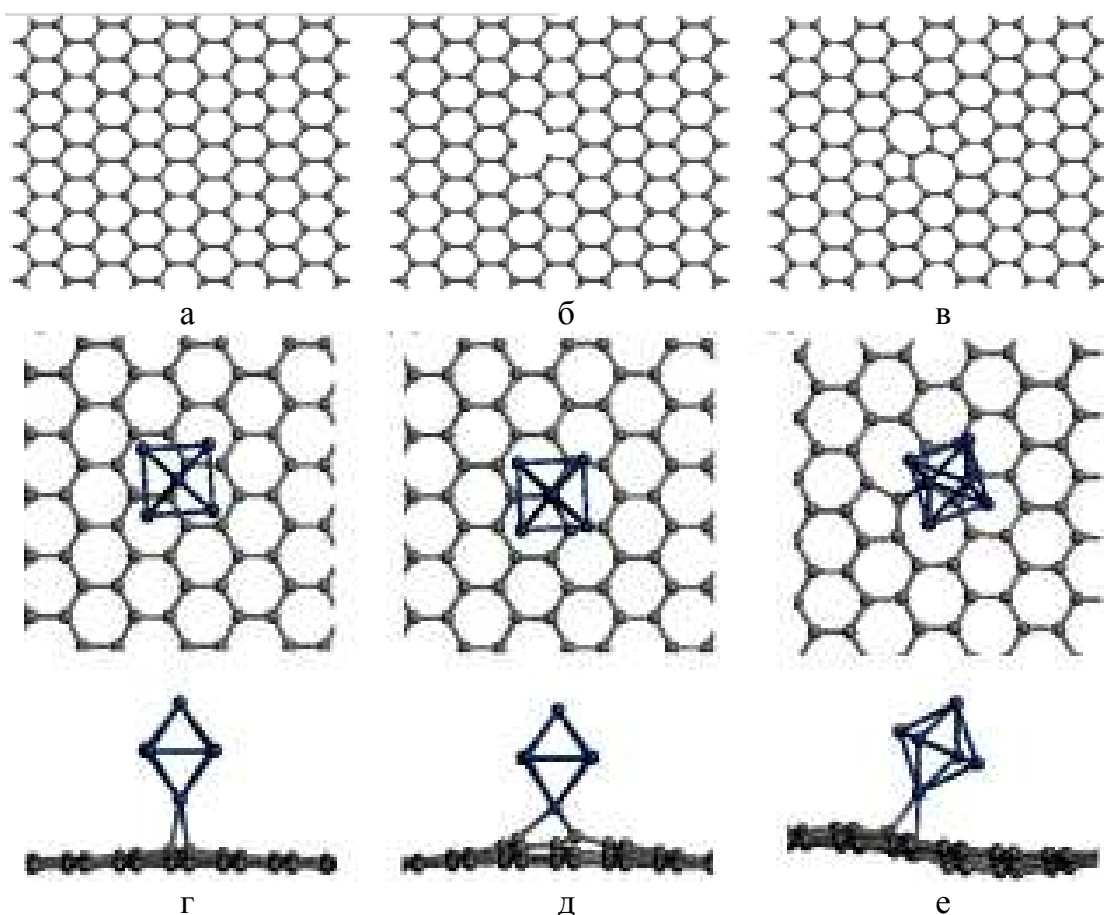


Рисунок 1.37. Модели поверхности бездефектного графена (а), графена с дефектом одиночная вакансия (б) и графена с дефектом Стоуна–Уэйлса и структуры Pt₆ на поверхностях бездефектного графена (г), графена с дефектом одиночная вакансия (д) и графена с дефектом Стоуна–Уэйлса (е) [308].

С применением методов квантовой химии изучена адсорбция водорода на кластерах платины Pt_n ($n = 1-5$ [292], $n = 2-9$ [323], $n = 13$ [324, 325]). Моделирование адсорбции водорода на кластерах платины Pt_n ($n = 1-5$) методом DFT [292] показало наличие сильного взаимодействия между водородом и кластерами платины (Рисунок 1.38), отмечаются высокие значения энергии связывания (Таблица 1.24). Взаимодействие молекулы H₂ с каждым из кластеров Pt, по-видимому, является диссоциативным (Рисунок 1.38). Атомы Н могут связываться с кластерами Pt либо на мостиковом узле, либо на верхнем узле. Последний вариант более предпочтителен, поскольку образуются энергетически более стабильные конфигурации, что согласуется с данными работы [323], в которой также было показано, что процесс диссоциативной хемосорбции H₂ на кластерах Pt_n ($n = 2-5, 7-9$) практически безбарьерен и протекает с перекрыванием ВЗМО металлических кластеров и НСМО H₂. Кроме этого, по мере увеличения размера кластеров,

рассчитанные запрещенные зоны насыщенных кластеров постепенно уменьшаются из-за сильного перекрывания между 1s-орбиталями атомов H и 5d-орбиталями атомов Pt в краевых узлах, что приводит к делокализации электронов в этих кластерах [322]. С увеличением количества молекул водорода усиливается перенос заряда от кластеров Pt к атомам H.

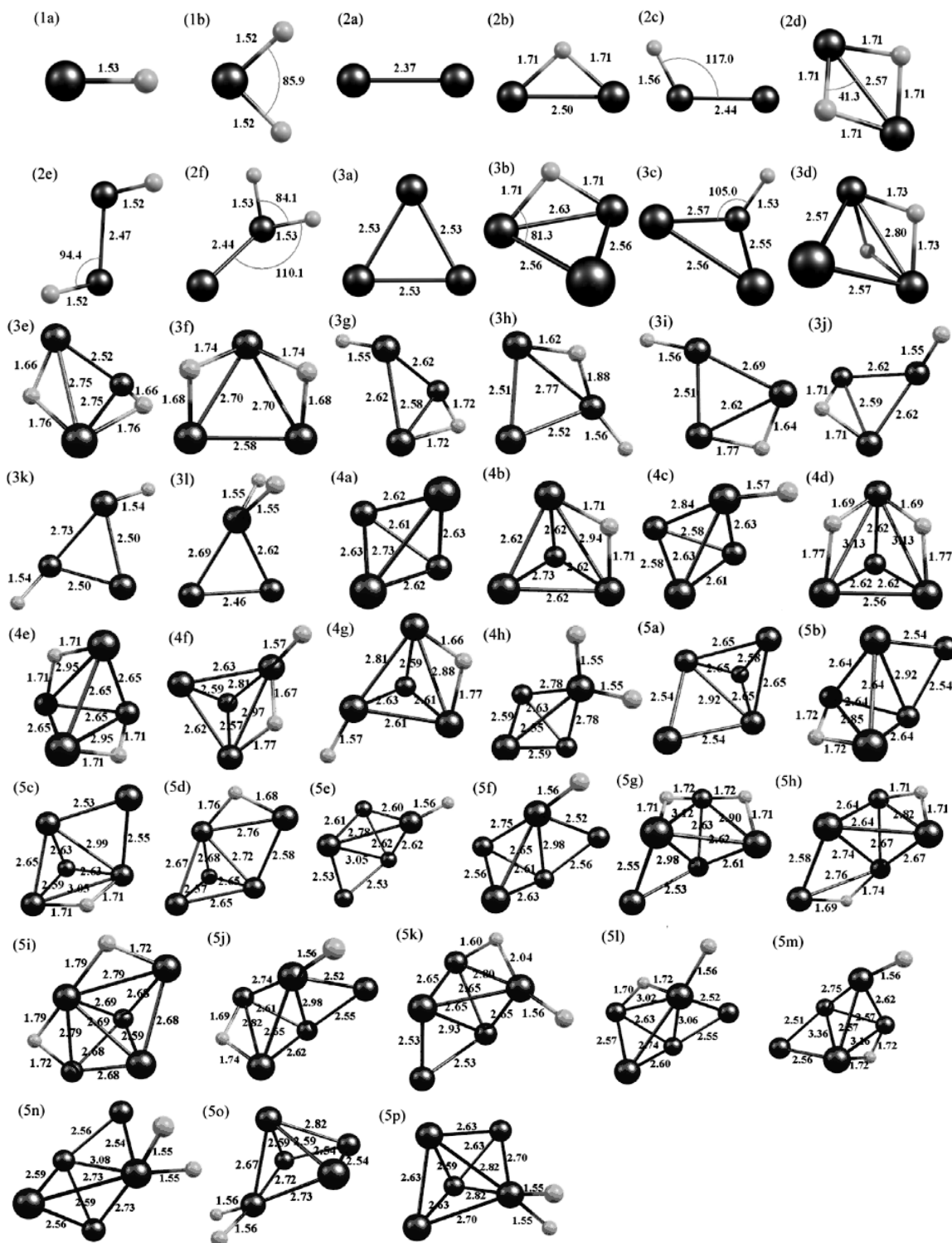


Рисунок 1.38. Релаксационные структуры Pt_nH_m ($n = 1-5$ и $m = 0-2$) [291]. Расстояния указаны в Å, а углы в градусах.

Таблица 1.24

Свойства кластеров Pt_nH_m ($n=1-5$ и $m = 0-2$) [292]

Обозначение	Кластер	Группа симметрии	Общая $E_{св.}$, эВ	$E_{св.}$ H, эВ	$E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$, эВ
(1a)	PtH	$C_{\infty v}$	3,28	3,28	3,02
(1b)	PtH ₂	C_{2v}	6,86	6,86	2,49
(2a)	Pt ₂	$D_{\infty h}$	3,36		1,32
(2b)	Pt ₂ H	C_{2v}	6,09	2,73	1,26
(2c)		C_s	5,61	2,25	2,57
(2d)	Pt ₂ H ₂	C_{2v}	8,95	5,59	0,94
(2e)		C_2	9,29	5,93	0,87
(2f)		C_s	8,49	5,13	0,09
(3a)	Pt ₃	D_{3h}	6,57		1,05
(3b)	Pt ₃ H	C_s	9,20	2,63	0,66
(3c)		C_1	9,14	2,57	0,19
(3d)	Pt ₃ H ₂	C_{2v}	11,70	5,13	0,59
(3e)		C_2	11,39	4,82	0,24
(3f)		C_s	11,80	5,23	0,50
(3g)		C_s	11,97	5,40	0,71
(3h)		C_1	11,98	5,41	0,37
(3i)		C_s	11,57	5,00	0,17
(3j)		C_s	11,92	5,35	0,65
(3k)		C_2	12,07	5,50	0,45
(3l)		C_s	12,08	5,51	1,03
(4a)	Pt ₄	C_2	9,76		0,44
(4b)	Pt ₄ H	C_1	12,36	2,60	0,27
(4c)		C_1	12,66	2,90	0,59
(4d)	Pt ₄ H ₂	C_s	15,05	5,29	0,38
(4e)		C_s	15,06	5,30	0,40
(4f)		C_1	15,38	5,62	0,63
(4g)		C_1	15,28	5,52	0,56
(4h)		C_s	15,56	5,80	0,94
(5a)	Pt ₅	C_2	13,20		0,69
(5b)	Pt ₅ H	C_2	15,83	2,78	0,67
(5c)		C_1	15,75	2,70	0,58
(5d)	Pt ₅ H ₂	C_1	15,71	2,66	0,75
(5e)		C_1	15,85	2,80	0,45
(5f)		C_1	15,89	2,84	0,45
(5g)		C_1	18,35	5,27	0,49
(5h)		C_1	18,29	5,09	0,67
(5i)		C_1	18,44	5,24	0,47
(5j)		C_1	18,49	5,29	0,41
(5k)		C_s	18,54	5,34	0,66
(5l)		C_1	18,54	5,34	0,43
(5m)		C_1	18,31	5,26	0,52
(5n)		C_1	18,55	5,35	0,32
(5o)		C_1	18,64	5,44	0,29
(5p)		C_s	18,79	5,59	0,67

Квантово-химическое моделирование (DFT/PBE) кластера $\text{Pt}_{13}\text{H}_{24}$ (Рисунок 1.39) и его заряженных форм [325] показало, что между центральным атомом Pt и боковым атомом Pt в кластере длина связи Pt–Pt равна 2,742 Å, а между боковыми атомами длина связи Pt–Pt – 2,739 Å. Длина связи Pt–H составляет 1,581 Å. Из Рисунка 1.39 видно, что некоторые из атомов H связаны с двумя соседними атомами Pt с более длинной связью Pt–H, равной 1,761 Å. Для кластера $\text{Pt}_{13}\text{H}_{24}$ отмечена очень маленькая запрещенная зона между ВЗМО и НСМО, что указывает на его металлический характер. Также отмечено, что в химических связях Pt–H из-за асимметричного распределения электронов создаются частичные заряды на атомах $\text{Pt}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$, при этом для равновесных ВЗМО и НСМО электроны локализованы вокруг ионов Pt, а в НСМО электроны проявляют d-характер.

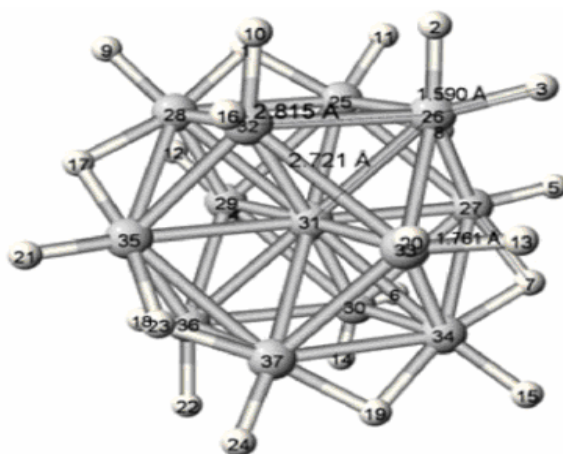


Рисунок 1.39. Геометрия модели кластера $\text{Pt}_{13}\text{H}_{24}$ после структурной оптимизации [325].

Моделирование обратного процесса – десорбции водорода с кластеров $\text{Pt}_{13}\text{H}_{24}^{n-}$ проведено в [325] методом молекулярной динамики (Таблица 1.25). Установлено, что после высокотемпературной обработки водород десорбируется с поверхности гидрогенизированного кластера Pt в молекулярной форме через специфическое промежуточное состояние Pt–H–H, когда молекула водорода полусвязана с поверхностью. Наибольшая скорость десорбции H_2 наблюдается на кластере $\text{Pt}_{13}\text{H}_{24}^{2-}$, в то время как на кластерах, несущих больший отрицательный заряд, наблюдаются меньшие

скорости десорбции водорода. Это может указывать на достаточно прочное связывание водорода с кластерами платины.

Таблица 1.25

Общая энергия, скорость десорбции и энергия активации для различных моделей $Pt_{13}H_{24}^{n-}$, $n=0, 1, 2, 6, 12, 18$ и 24 [325]

Модель	Заряд	Общая энергия, эВ	Скорость десорбции при 1900 К, $фс^{-1}$	Энергия активации, эВ
$Pt_{13}H_{24}$	0	-145,660	0,024	1,75
$Pt_{13}H_{24}^{-}$	-1	-149,764	0,037	2,09
$Pt_{13}H_{24}^{2-}$	-2	-152,978	0,046	1,13
$Pt_{13}H_{24}^{6-}$	-6	-160,083	0,025	3,15
$Pt_{13}H_{24}^{12-}$	-12	-169,154	0,031	3,35
$Pt_{13}H_{24}^{18-}$	-18	-179,089	0,007	2,80
$Pt_{13}H_{24}^{24-}$	-24	-188,652	0,030	3,23

Квантово-химическое моделирование (DFT/B3LYP/6-311G(d,p), ECP/сс-рVTZ-PP) водорода, адсорбированного на закрепленной на углеродных носителях платине, показало [326], что атомы H легко мигрируют с кластеров Pt на носитель при комнатной температуре с низким энергетическим барьером (-1,2 эВ) и высокой экзотермичностью.

Важно понимание принципов взаимодействия субстратов с поверхностью платины в ходе реакции гидрирования. Так, в ряде работ с применением квантово-химических методов изучена адсорбция органических соединений [304, 312, 314, 327] и реакций гидрирования стирола [299], CO_2 [305], метилциклопентана [314] на поверхности платины, в том числе, закрепленной на углеродных носителях [304, 312]. Моделирование (B3LYP/LanL2DZ и 6-31G(d, p)) реакции гидрирования стирола на кластерах Pt_8 , Pt_9 и Pt_{10} [299] показало, что на Pt_{10} энергетический барьер присоединения атома водорода к α -углероду ниже (Рисунок 1.40, а), чем у Pt_8 и Pt_9 (Рисунок 1.40, б). Такая активность Pt_{10} объясняется как геометрическими, так и электронными факторами. Кластер Pt_{10} имеет жесткую пирамидальную структуру в отличие от нежестких структур Pt_8 и Pt_9 , которые могут сильно взаимодействовать с

фенильной группой стирола, что накладывает неблагоприятные геометрические ограничения на молекулу реагента во время реакции. Атомы платины в вершинах пирамидального кластера Pt_{10} очень богаты электронами, что может эффективно активировать двойную углеродную связь.

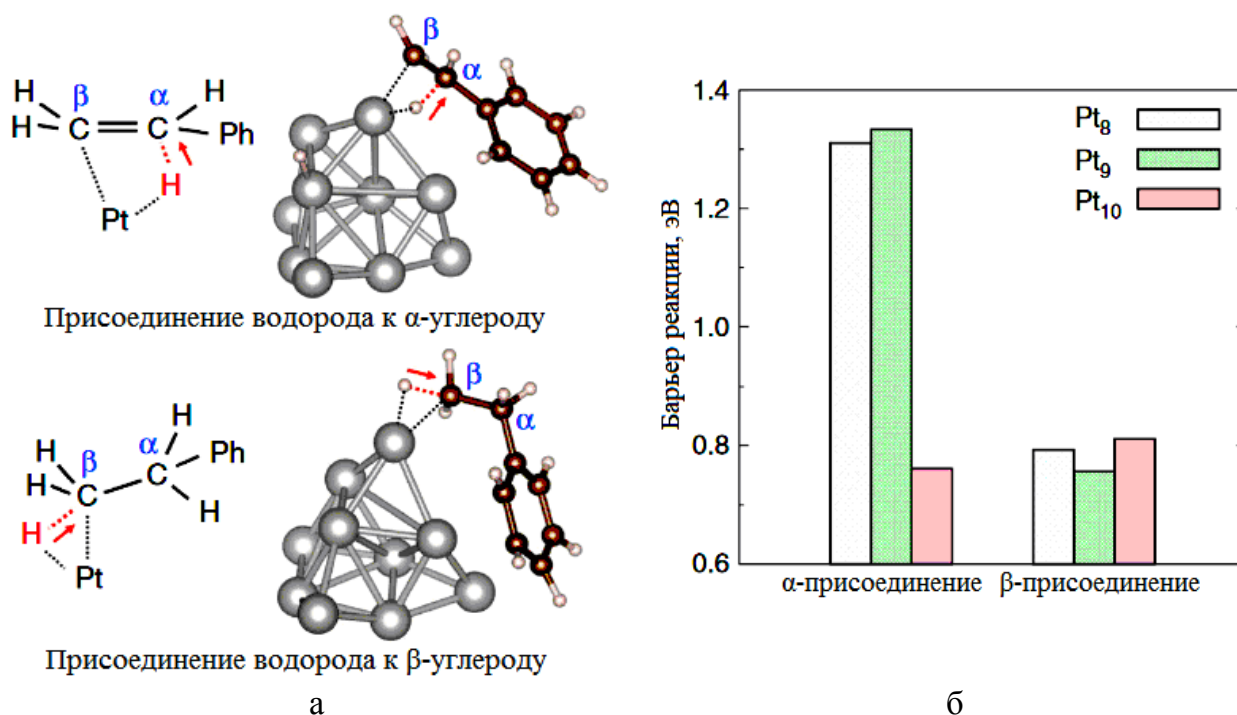


Рисунок 1.40. Модели взаимодействия субстрата с водородом и катализатором в процессе гидрирования стирола на платиновых катализаторах и энергетические барьеры реакции: а – присоединение водорода к α -углероду и β -углероду и соответствующие переходные состояния с кластером Pt_{10} ; б – расчетные энергетические барьеры реакции на кластерах Pt_8 , Pt_9 и Pt_{10} [299].

Резюмируя содержание данного раздела, можно заключить, что кластеры платины с увеличением числа атомов не теряют устойчивости, и имеют плотную упорядоченную упаковку. Наличие дефектов на поверхности носителей способствует закреплению кластеров, что подтверждается высокими значениями энергии адсорбции. При этом происходит перенос электронной плотности с металла на носитель. Водород адсорбируется на поверхности кластеров платины с образованием прочных связей $Pt-H$ и перераспределением электронной плотности, в результате чего водород приобретает частичный положительный заряд.

1.6.2. Кластеры палладия и их каталитическая активность в гидрировании

Специфичность и каталитическая активность палладия вызывает большой интерес к нему и способствует его разностороннему исследованию, в том числе и с применением квантово-химического моделирования кластеров Pd_n разных размеров: как малых ($n = 2-13$) [328–333], так и больших ($n = 15-309$) [332, 333]. Так, для кластеров Pd_n с $n = 2-15$ можно отметить более высокие группы симметрии по сравнению с аналогичными кластерами платины с $n = 3-5$ (ср. Таблицу 1.26 и Таблицу 1.23). Для всех кластеров палладия предпочтительны высокоспиновые состояния, характеризующиеся небольшими энергетическими щелями, в отличие от кластеров Pt_n . Величины энергии диссоциации и энергии когезии возрастают с увеличением размера кластера, что указывает на прочность структур.

Таблица 1.26

Свойства наиболее стабильных структур Pd_n , $n = 2-15$ (по данным [329], и [333]*)

n	Группа симметрии	Энергия диссоциации, эВ	Энергия когезии, эВ	$E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$, эВ
2	$D_{\infty h}$	1,326	0,663 / 0,55*	0,393
3	C_{2v}	3,706	1,235 / 0,89*	0,011
4	D_{2d} / C_{3v} *	6,512	1,630 / 1,33*	0,032
5	D_{3h}	8,719	1,744	0,071
6	D_{4h}	11,269	1,878	0,106
7	D_{5h} / C_2 *	13,322	1,903 / 1,55*	0,117
8	D_{2d}	15,322	1,982	0,112
9	C_{2v}	18,332	2,037	0,143
10	D_{2h}	20,889	2,095	0,052
11	C_s	23,592	2,145	0,125
12	D_{2d}	26,353	2,196	0,147
13	D_{3d} / C_2 *	28,701	2,208 / 1,83*	0,109
15	C_{sv}	34,305	2,287	0,041
19*	C_2 *	-	2,01*	-

Среди кластеров Pd_n с $n \geq 38$ (Таблица 1.27) наименее стабильными являются Pd_{115} и Pd_{145} . Более высокие значения энергии когезии для больших кластеров ($n \geq 38$), чем для маленьких кластеров, указывают на то, что для

полученных структур наиболее предпочтительной является плотная упаковка. Кластеры с $n > 100$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой имеют более высокую энергию когезии, чем кластеры с икосаэдрической и декаэдрической структурами, что соответствует упаковке в объемной фазе. В работе [331] методом регрессионного анализа для структур с $n \geq 38$ вычислены объемное расстояние 2,816 Å и энергия когезии 3,59 эВ, хорошо согласующиеся с экспериментальными значениями 2,748 Å и 3,9 эВ.

Таблица 1.27

Свойства наиболее стабильных структур Pd_n , $n \geq 38$ (по данным [332] и [333]*)

n	Группа симметрии	Энергия диссоциации, эВ	Энергия когезии, эВ	$E_{ВЗМО} - E_{НСМО}$, эВ
38	O_h	100,972	2,657	0,112
39	D_{5h}	103,601	2,656	0,011
44	O_h	118,607	2,696	0,084
54	D_{5h}	147,118	2,724	0,060
55	C_{2h} / T_h^*	151,279	2,751 / 2,29*	0,012
57	D_{3h}	156,460	2,745	0,018
59	D_3	160,420	2,719	0,001
65	O_h	181,662	2,795	0,038
75	D_{5h}	213,699	2,849	0,019
85	O_h	244,450	2,876	0,010
105	D_{5h}	304,279	2,898	0,026
115	I_h	331,270	2,881	0,029
116	O_h	341,473	2,944	0,019
140	O_h	418,947	2,992	0,009
145	I_h	423,646	2,922	0,073
146	O_h	438,862	3,006	0,030
147	I_h	438,579	2,984	0,015
231	O_h	709,374	3,071	0,003
309	O_h	961,357	3,111	0,012

Геометрическая и электронная структуры кластеров палладия, закрепленных на активированном угле ($Pd_n/AУ$, $n = 1-22$), проанализированы [334] с помощью полуэмпирических методов квантово-химического моделирования. Для кластеров с $n = 1-6$ достоверность результатов подтверждена расчетами DFT (Рисунок 1.41). Показано, что атомы и

кластеры Pd прочнее связаны с атомами углерода, расположенными на ненасыщенных и дефектных участках поверхности, чем с атомами на графитовой плоскости. Данный факт согласуется с экспериментально наблюдаемой адсорбцией палладия преимущественно в узких порах в результате высокой концентрации ненасыщенных поверхностных связей в этих адсорбционных позициях. С увеличением размера кластера связь Pd_n –АУ становится прочнее. Геометрия небольших кластеров определяется морфологией места закрепления. При очень низкой концентрации металла атомы палладия на поверхности АУ заряжены положительно благодаря чрезвычайно эффективному делокализованному донорно-акцепторному взаимодействию с π -системой носителя. Увеличение концентрации металла вызывает изменения в связи Pd–АУ, сопровождающиеся уменьшением дефицита электронной плотности на 4d-уровне Pd и соответствующего результирующего заряда. В [335] отмечается, что изменение количества d-электронов является результатом (s,p)-d-регибридизации или внутриатомного переноса заряда, величиной около 0,1e. Изменения электронной структуры Pd, обусловленные влиянием носителя, приводят к прямому зарождению ГЦК структуры. Электронная конфигурация поверхностных атомов в наночастицах палладия очень близка к конфигурации объемных поверхностей с низким индексом. По этой причине авторы [334] предполагают, что наноразмерные частицы палладия, нанесенные на поверхность АУ, проявляют свойства схожие со свойствами плотноупакованных поверхностей объемного палладия.

Моделирование кластеров Pd_n ($n = 2-10$) на поверхности графена [336], представленного в виде двух моделей: коронен и гексабензокоронен (Рисунок 1.42), показало, что с увеличением размера адсорбированного кластера возрастает энергия взаимодействия, уменьшается энергетическая щель между ВЗМО кластеров палладия и НСМО коронена. Наблюдается рост энергии адсорбции с увеличением размера кластера Pd_n , что указывает на

сильную адсорбцию кластеров палладия большего размера, для которых наблюдается большой перенос отрицательного заряда с металла на коронен. Кластеры $\text{Pd}_n/\text{коронен}$ более стабильны по сравнению с $\text{Pd}_n/\text{гексабензокоронен}$, и обладают меньшей реакционной способностью.

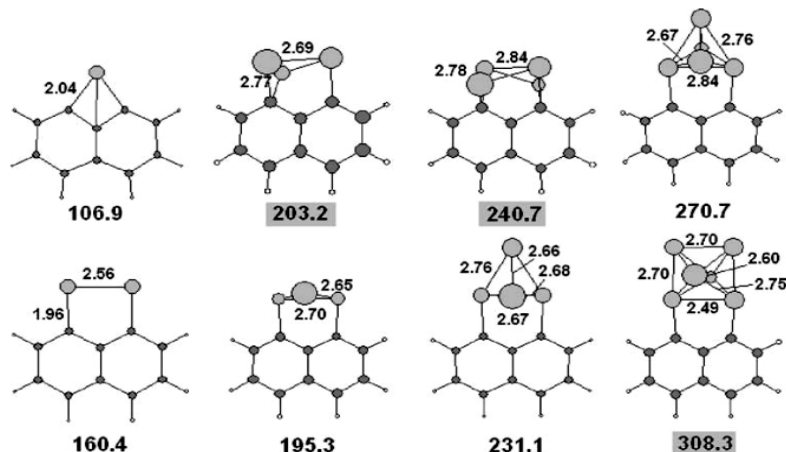


Рисунок 1.41. Оптимизированные структуры (DFT/B3LYP/сс-pVDZ, LANL2DZ) и соответствующие энергии связи (ккал/моль) кластеров $\text{Pd}_n/\text{C}_{10}\text{H}_6$ ($n = 1-6$) [334].

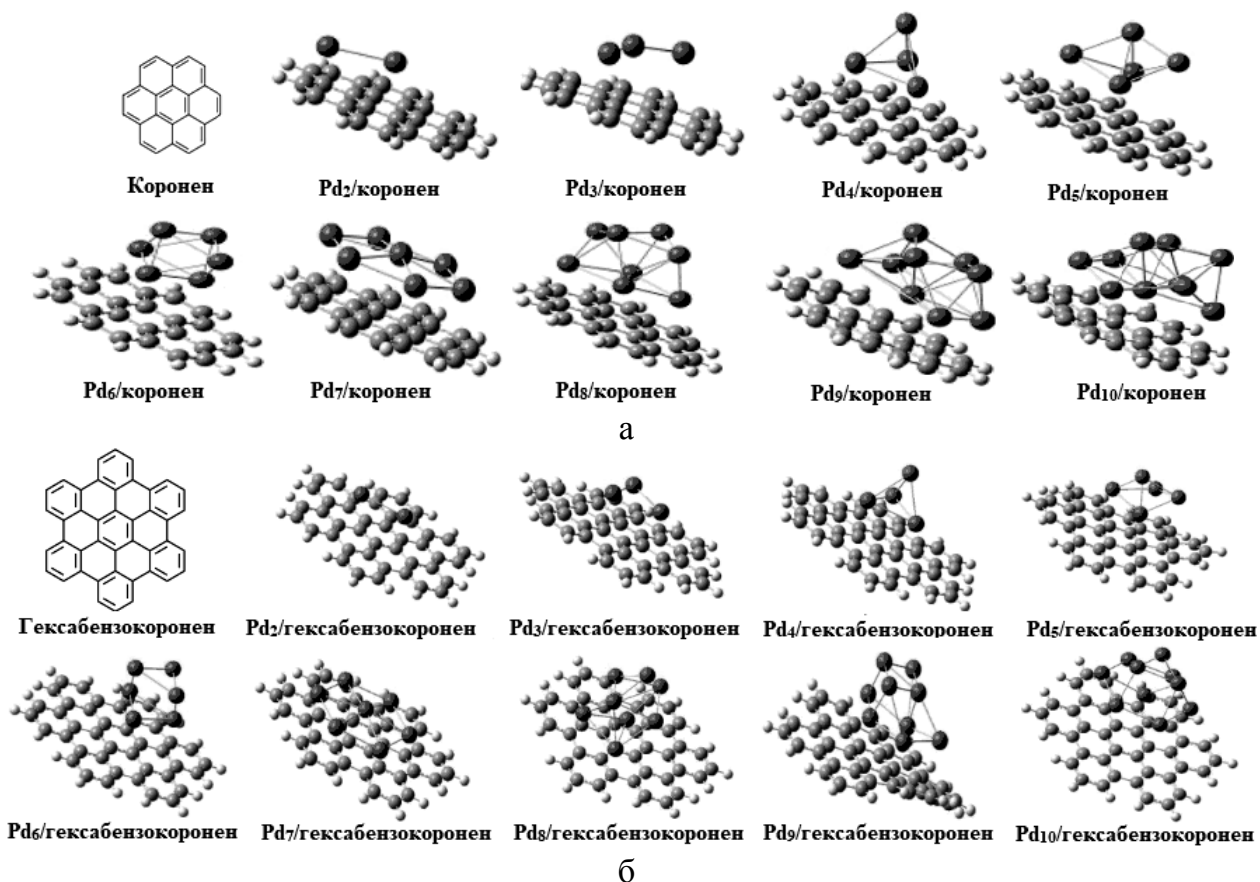


Рисунок 1.42. Наиболее стабильные композитные системы $\text{Pd}_n/\text{коронен}$ (а) и $\text{Pd}_n/\text{гексабензокоронен}$ ($n = 2-10$) (б) [337].

В работе [337] с применением квантово-химических расчетов ONIOM (DFT:MM) показано, что энергия связи Pd–носитель значительно возрастает при наличии дефектов на поверхности ОСУНТ, функционализированных кислородом. Электронное взаимодействие атомов Pd с кислородом в местах дефектов приводит к более прочному связыванию по сравнению с бездефектной поверхностью ОСУНТ. Данные расчетов согласуются с экспериментальными измерениями: повышенная энергия адсорбции на функционализированных кислородом центрах ОСУНТ приводит к образованию связей Pd–O.

Хорошо известно, что палладий обладает высоким сродством к водороду [156], и в работе [161] проведен анализ экспериментальных и теоретических исследований механизмов адсорбции и диссоциации молекулярного водорода на разных поверхностях и кластерах палладия в газовой фазе и в растворителе, однако, следует отметить и другие работы в этом направлении. Так, в [324, 330, 338–340] было показано, что при молекулярной адсорбции водород располагается вокруг атомов металла, а диссоциативная хемосорбция H_2 на кластерах Pd_n ($n = 1–13$) протекает безбарьерно или с небольшими активационными барьерами и перекрыванием ВЗМО металла и НСМО водорода. При этом водород занимает преимущественно полые и краевые центры в кластерах палладия [333, 338, 343–346] для образования связей с большим количеством атомов металла, что, по-видимому, обусловлено закрытой электронной конфигурацией атомов Pd $4d^{10}5s^0$. По этой же причине, по мнению авторов [324, 338], способность кластеров Pd к диссоциативной хемосорбции H_2 значительно меньше по сравнению с кластерами Pt с электронной конфигурацией атомов $5d^96s^1$.

С увеличением размера кластеров уменьшаются энергия связи Pd–H [338, 339] и энергия адсорбции [341, 343], что также способствует свободной миграции водорода по поверхности кластера с низкими активационными барьерами [343–345]. Для кластеров Pd_n ($n = 4$) установлено [338], что при

полном насыщении водородом пороговая энергия диссоциативной хемосорбции H_2 и энергия десорбции атома Н находятся в пределах 0,6–0,8 эВ и 2,29–2,67 эВ, соответственно. В данном случае отмечается перенос электронов с палладия на водород, при этом с увеличением числа атомов Pd возрастает количество переданных электронов [338, 339, 341]. В целом, энергия диссоциативной хемосорбции H_2 и энергия десорбции Н, не изменяются существенно с изменением размеров и формой кластера при его полном покрытии водородом [324, 338].

Поскольку активные металлы чаще используются, будучи закрепленными на подложке, которая вносит свой вклад в протекающие процессы, учет влияния поверхности носителя на процесс адсорбции водорода на кластерах палладия при квантово-химическом моделировании указанного процесса также важен и интересен. В работах [346–351] исследована адсорбция водорода на поверхности палладийсодержащих углеродных носителей; отмечено, что адсорбция водорода преимущественно происходит на металлоцентрах, при этом наличие дефектов на поверхности носителя благоприятно как для стабилизации частиц палладия, так и для адсорбции на них H_2 . В [347–349] показано, что адсорбция водорода на атомах и кластерах Pd, нанесенных на графен, происходит по двум направлениям: (1) адсорбция молекулы в активированном состоянии и (2) диссоциация молекулы и хемосорбция двух атомов Н (Рисунок 1.43).

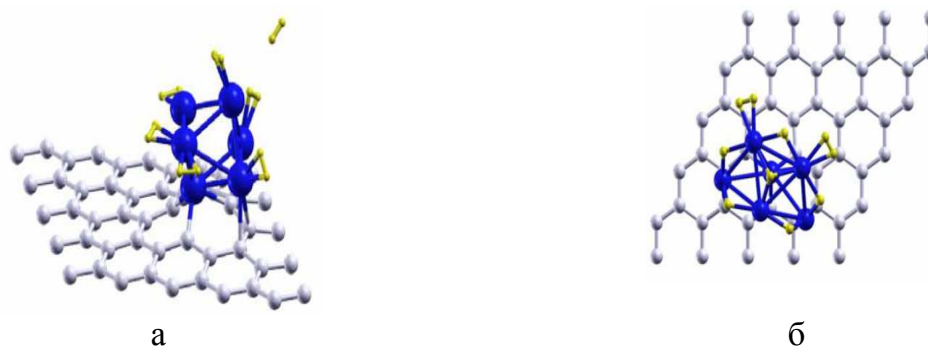


Рисунок 1.43. Адсорбция семи (а) и пяти (б) молекул водорода, адсорбированных на Pd_6 , закрепленных на вакансии графена [348].

Авторами [351] с применением метода молекулярной динамики Кар-Парринелло (CPMD) установлено, что диссоциативная хемосорбция водорода на кластере Pd_4 , закрепленном на коронене, является безбарьерной и легко происходит при комнатной температуре, в то время как миграция водорода с кластера на носитель имеет высокий активационный барьер (6 кДж/моль). К похожему выводу пришли авторы [349], используя методы *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) и DFT: при насыщении водородом происходит интеркаляция атомов Н внутрь кластера Pd, а не миграция на углеродную подложку. Внедрение Н внутрь кластера приводит к образованию, так называемого «подповерхностного» водорода, как правило, слабо связанного с атомами палладия, который, по мнению авторов [352], является ключевым компонентом в реакции гидрирования алкенов.

В работе [350] при моделировании методом DFT адсорбции водорода на малых кластерах палладия (Pd_n , $n = 1-4$), нанесенных на пиридиноподобный графен, легированный азотом, получены три типа состояний: 1) физически сорбированный молекулярный водород, 2) активированное состояние H_2 , достигаемое без адсорбционных барьеров, где связь Н–Н релаксирована, 3) диссоциированное состояние, энергетические барьеры которого ниже 0,56 эВ.

В ряде работ с применением квантово-химических расчетов исследован процесс адсорбции на палладиевых катализаторах органических соединений и реакции их гидрирования [353, 354], а также процесс закоксовывания [330] катализатора на примере внедрения атома углерода внутрь кластера палладия. В работе [353] при моделировании методом DFT адсорбции и гидрирования этилена до поверхностного этильного интермедиата на поверхности Pd(111) показано, что более высокое покрытие поверхности Pd(111) водородом способствует переходу атомов Н в мостиковое положение, а этилена в π -связанное состояние (Рисунок 1.44). Из этого состояния гидрирование этилена протекает легче (активационный барьер +36 кДж/моль) по сравнению с более стабильным состоянием этилена – ди- σ адсорбции (+82 кДж/моль)

(Рисунок 1.45). Активационный барьер гидрирования π -связанного этилена согласуется с экспериментальными данными гидрирования этилена на фольгах и нанесенных металлических частицах, для которых он находится в диапазоне от 36 до 50 кДж/моль [353]. По мнению авторов [353], для протекания гидрогенизации этилена в π -связанном состоянии требуется, по крайней мере, три центра адсорбции атомов металла.

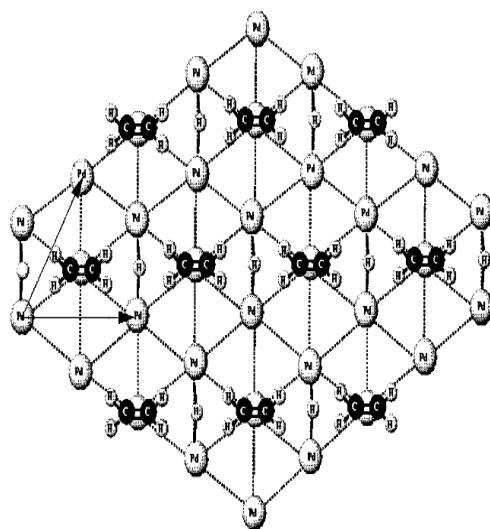


Рисунок 1.44. Схема адсорбции этилена и водорода на Pd(111) [353].

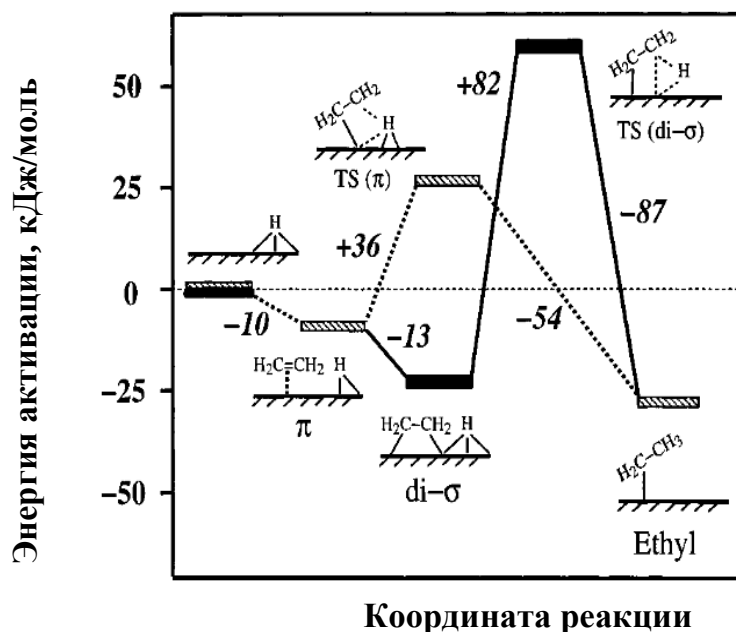


Рисунок 1.45. Профили энергии реакции, рассчитанные методом DFT для гидрирования этилена до поверхностного этильного интермедиата на Pd(111) [353]. Сплошные линии изображают путь через состояние ди- σ -связанного этилена. Пунктирные линии соответствуют гидрированию этилена через π -связанный интермедиат.

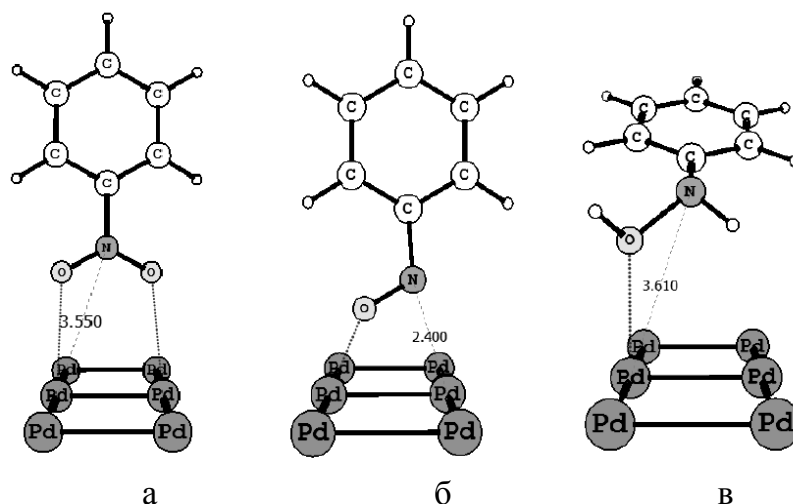


Рисунок 1.46. Молекулы нитробензола (а), нитрозобензола (б) и фенилгидроксиламина (в), взаимодействующие с поверхностью катализатора (плоским кластером Pd_6) [161]. Расстояние Pd–N указано в Å.

В работе [161] проведено квантово-химическое моделирование (HF/ЕСР SBKJC) нитробензола и продуктов его неполного гидрирования: нитрозобензола и фенилгидроксиламина, на поверхности плоского кластера Pd_6 (Рисунок 1.46). Отмечено, что при взаимодействии молекул указанных соединений с кластером Pd_6 значение заряда на атоме азота уменьшается в результате переноса электрона с металла на субстрат с образованием анион-радикала, способного взаимодействовать с разными формами водорода [171]. Знак заряда на атоме азота в молекулах нитробензола, нитрозобензола и фенилгидроксиламина остается неизменным и в газовой фазе, и в моделях с учетом специфической и неспецифической сольватации. При адсорбции на поверхности катализатора молекула нитробензола взаимодействует с активными центрами, уже насыщенными водородом, вытесняя его с поверхности. В [161] на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов предложена схема гидрогенизационного направления реакции гидрирования нитробензола на поверхности палладия (Рисунок 1.47). Она предполагает, что в начале взаимодействия атом азота нитробензола с частичным положительным зарядом взаимодействует с отрицательно

заряженным атомарным водородом ($H^{\delta-}$), а один из атомов кислорода – с положительно заряженным атомарным водородом ($H^{\delta+}$). В результате происходит образование и отщепление молекулы воды, и образование молекулы нитрозобензола, который присоединяет оставшийся водород в соответствии со знаками частичных зарядов на атомах полупродуктов гидрирования до образования конечного продукта реакции – анилина.

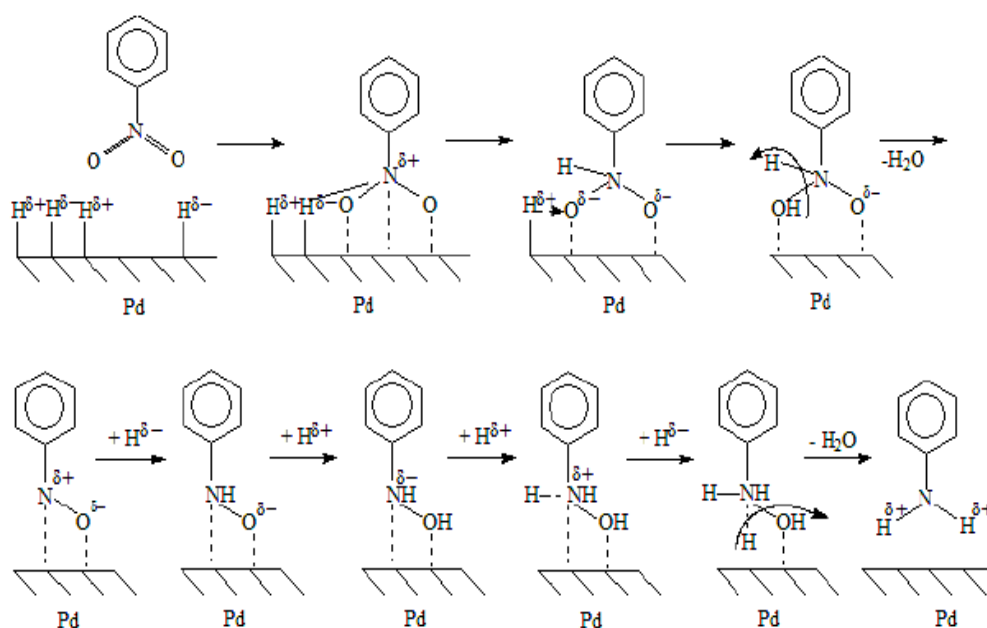


Рисунок 1.47. Гидрогенизационное направление реакции гидрирования нитробензола на поверхности палладиевого катализатора [161].

Таким образом, исследования кластеров палладия разного размера показывают возрастание их упорядоченности и стабильности с увеличением числа атомов металла, входящих в их состав. Формированию кластеров Pd способствует наличие дефектов и функциональных групп на поверхности носителей. Адсорбция H_2 происходит преимущественно в результате диссоциативной хемосорбции как на поверхности кластеров, так и внутри них, образуя «подповерхностный» водород, доступный в наноразмерных частицах палладия. Энергии адсорбции–десорбции водорода существенно не меняются с изменением размера и формы кластеров палладия в избытке водорода.

1.7. Заключение к Главе 1

Рассмотренные в данной главе представители УНМ, имеют более упорядоченную структуру по сравнению с активированным углем. К достоинствам рассмотренных УНМ, безусловно, можно отнести и возможность контролировать степень упорядоченности их структуры в ходе их получения. На сегодняшний день накоплен большой опыт по созданию на поверхности УНМ различных функциональных групп, позволяющих улучшить свойства самих материалов и способствующих формированию наночастиц металлов и их оксидов преимущественно на поверхности носителей. В то же время, традиционно используемый в катализе активированный уголь, обладает высокой пористостью, и при закреплении, как минимум, часть активного металла оказывается в порах носителя и может быть недоступна контакту с молекулами субстрата.

Металлсодержащие УНМ протестированы в качестве катализаторов в практически значимых реакциях органического синтеза: гидрирования ароматических нитросоединений, гидрирования органических соединений, содержащих связи $C=C$ и $C=O$, гидродегалогенирования моно- и полигалогенуглеводородов и др. Они показали высокую активность, селективность и стабильность, что позволяет продвинуться в решении одной из актуальных задач современной химии – создании новых эффективных гетерогенных катализаторов. Такие катализаторы могут быть применены в большинстве химических реакций гидрогенизации, поскольку имеют такие преимущества перед традиционными катализаторами, как:

- большая каталитическая активность (в 10 и более раз) и стабильность в реакционных системах;
- возможность варьирования свойств в зависимости от вида наноносителя (нановолокна, нанотрубки, наноалмазы и др.) и функциональных групп;
- одинаковая контролируемая форма нанесенных кластеров металлов позволяет им играть роль «атомов», из которых можно создавать высокоорганизованные надмолекулярные структуры;

- возможность взаимодействия с другими видами материалов для создания нанокompозитов;
- существенно упрощенная технология процесса.

Особый интерес для изучения в качестве катализаторов реакций гидрогенизации представляют платино- и палладийсодержащие УНМ. Однако в существующих исследованиях, посвященных указанным каталитическим системам, отсутствует систематический подход для оценки их каталитических свойств в реакциях гидрирования, которые будут определяться взаимодействиями металл–носитель, металл–водород, металл–субстрат вследствие разной электронной природы платины и палладия. Имеющиеся в научной литературе данные, полученные с применением теоретических подходов, для изучения кластеров платины и палладия хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований образования наночастиц металлов на поверхности УНМ, адсорбции на них молекулярного водорода и молекул органических соединений, протекания химических реакций. На основании этих данных можно заключить, что плотноупакованные и устойчивые кластеры металлов адсорбируются преимущественно на дефектах поверхности носителей и вблизи функциональных групп с переносом заряда с металла на носитель. Адсорбция H_2 на кластерах как платины, так и палладия проходит практически безбарьерно, при этом возможна миграция адсорбированного водорода на поверхность носителя, а в случае палладия – по поверхности его кластера. Поэтому водород, адсорбированный на поверхности кластеров платины, электронная конфигурация атомов которой $5d^96s^1$, связывается прочнее, особенно на вершинах кластеров, чем на поверхности кластеров палладия с закрытой электронной конфигурацией атомов $Pd\ 4d^{10}5s^0$, и должен труднее вступать в реакции с органическими соединениями.

Комплексный подход в исследовании платино- и палладийсодержащих УНМ позволит лучше понять влияние природы носителя, металла, размера металлочастиц на их каталитическую активность, стабильность и селективность в реакциях гидрогенизации органических соединений.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые вещества и растворители

При выполнении экспериментальной части работы использовали следующие реагенты и растворители:

1) ароматические нитросоединения (нитробензол, 4-нитрофенол, 4-нитроанилин, 4-нитробензойная кислота) квалификаций «ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки;

2) непредельные органические соединения (гексен-1, циклогексен, аллиловый спирт, акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, коричная кислота) квалификаций «ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки;

3) 4-аминобензойную кислоту квалификации «ч» использовали без дополнительной очистки;

4) пропаналь, коммерческий продукт фирмы «Aldrich» с содержанием основного вещества 97% использовали без дополнительной очистки;

5) галогенсодержащие ароматические соединения (хлорбензол, бромбензол, йодбензол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол) квалификаций «ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки;

6) тетрахлорметан перегоняли при атмосферном давлении;

7) 2-(2-нитрофенокси)циклогексаноны были синтезированы по методике, описанной в [355]:

2-(2-нитрофенокси)циклогексанон, светло-желтые иглы, т.пл. 55-56 °С; спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1,70-1,80 м (1H, CH_2), 1,84-2,02 м (2H, CH_2), 2,07-2,22 м (2H, CH_2), 2,28-2,40 м (2H, CH_2), 2,68 квин (1H, CH_2 , ^3J 6,3), 4,73 дд (1H, CH, ^3J 8,9, ^3J 4,9), 6,94 д (1H, H^6 , ^3J 8,4), 7,04 т (1H, H^5 , ^3J 7,8), 7,45 тд (1H, H^4 , ^3J 7,9, ^4J 1,6), 7,82 дд (1H, H^3 , ^3J 8,2, ^4J 1,5);

2-(2-нитро-4-метилфенокси)циклогексанон, желтые иглы, т.пл. 60-61 °С; спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1,68-1,78 м (1H, CH_2), 1,83-2,00 м (2H, CH_2), 2,06-2,21 м (2H, CH_2), 2,26-2,38 м (2H, CH_2), 2,33 с (3H, CH_3),

2,67 квин (1H, CH₂, ³J 6,3), 4,67 дд (1H, CH, ³J 8,2, ³J 4,9), 6,86 д (1H, H⁶, ³J 8,6), 7,24 дд (1H, H⁵, ³J 8,6, ⁴J 1,8), 7.63 д (1H, H³, ⁴J 1,8);

8) тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин никеля был синтезирован по методике, описанной в [356]: выход 104 мг (49.0%); ИК спектр (CHCl₃), ν , см⁻¹: 2965, 2921 (t-Bu), 1534, 1363 (NO₂); электронный спектр поглощения (CHCl₃), $\lambda_{\max}$ (lg ϵ), нм: 672 (5,15), 606 (4,46), 337 (4,66); масс-спектр: m/z 974,78 [M]⁺ (вычислено: М 974,28); найдено, %: С 59,00; Н 4,62; N 17,15; C₄₈H₄₄O₈N₁₂Ni, вычислено, %: С 59,09; Н 4,55; N 17,23;

9) тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин кобальта был синтезирован по методике, описанной в [357]: выход: 0,107 г (43,7%); темно-синее вещество, обладает растворимостью в хлороформе, бензоле, ацетоне, гексаноле, диметилформамиде, концентрированной серной кислоте; электронный спектр поглощения (CHCl₃), $\lambda_{\max}$ (lg ϵ), нм: 670; найдено, %: С 59,81; Н 4,62; N 17,05; Со 6,15; C₄₈H₄₄N₁₂O₈Со, вычислено, %: С 59,08; Н 4,54; N 17,22; Со 6,04.

10) 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфин, синтезированный [358–359] и предоставленный сотрудниками ИГХТУ;

11) растворители (этанол, 2-пропанол, 1-бутанол, гексан, бензол, циклогексанол, метанол, ацетон) квалификаций «ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки;

12) абсолютированный этанол получали путем перегонки этанола («ч.»), предварительно осушенного безводным хлоридом кальция «х.ч.», с дальнейшей перегонкой с дефлегматором в присутствии оксида кальция «х.ч.», прокаленного в муфельной печи при 1000 °С в течение 1 ч;

13) амины (этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилететрамин) – коммерческие продукты фирмы «Aldrich» с содержанием основного вещества 99% и более – использовали без дополнительной очистки;

14) водород электролитический;

15) PdCl₂ «ч.», H₂PtCl₆·6H₂O «ч.», RhCl₂ «ч.», гидроксид натрия «ч.д.а.», серную кислоту «х.ч.», азотную кислоту «х.ч.», муравьиную кислоту «х.ч.»,

карбонат натрия «х.ч.», соляную кислоту «х.ч.», NaBH_4 «х.ч.», KMnO_4 «х.ч.», AgNO_3 «ч.д.а.», NaNO_3 «х.ч.», BaCl_2 «х.ч.» применяли без дополнительной очистки.

2.2. Синтез катализаторов реакций гидрогенизации

2.2.1. Методика синтеза катализаторов на основе многостенных углеродных нанотрубок

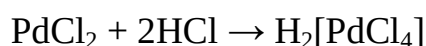
В работе использовались многостенные углеродные нанотрубки, полученные сотрудниками лаборатории водород-аккумулирующих материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН г. Черноголовка электродуговым испарением графита [63]. Закрепление платины на МСУНТ проводилось там же по методике, подробно описанной в [63]. Для закрепления кластеров платины суспензию МСУНТ предварительно обрабатывали в УЗ смесью $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Окисленные МСУНТ отфильтровывали, промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции среды и сушили на воздухе. Затем водную суспензию окисленных МСУНТ (концентрация МСУНТ ≤ 5 г/л) подвергали обработке УЗ в течение 20 мин. Далее при непрерывном перемешивании в присутствии 0,5 мл пиридина в течение 2–3 ч к суспензии МСУНТ прибавляли раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (концентрация Pt до 4 г/л) и кипятили 30–60 мин. Для восстановления платины к реакционной смеси добавляли 10 мл муравьиной кислоты и раствор карбоната натрия (~10 г в 50 мл воды). Смесью выдерживали 12 ч, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции среды и сушили на воздухе.

2.2.2. Методика синтеза катализаторов на основе фуллереновой черни

Фуллереновая чернь была получена сотрудниками лаборатории водород-аккумулирующих материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН г. Черноголовка электродуговым испарением графита [4, 63, 123].

Закрепление платины на ФЧ проводилось там же по методике, подробно описанной в [4, 63, 123]. ФЧ использовали без предварительной подготовки. Суспензию фуллереновой черни (концентрация ФЧ ≤ 5 г/л) подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин. Далее при непрерывном перемешивании в присутствии 0,5 мл пиридина в течение 2–3 ч к суспензии ФЧ прибавляли раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (концентрация платины до 4 г/л) и кипятили 30–60 мин. Для восстановления платины к реакционной смеси добавляли 10 мл муравьиной кислоты и раствор карбоната натрия (~10 г в 50 мл воды). Смесь выдерживали 12 ч, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции среды и сушили на воздухе.

Палладийсодержащая фуллереновая чернь (Pd/ФЧ) получена по следующей методике: 0,334 г хлорида палладия(II) растворяли в 50 мл 1н соляной кислоты:



Полученный раствор объемом 100 мл заливали в колбу, в которую предварительно вносили 2 г фуллереновой черни. Содержимое колбы перемешивали на магнитной мешалке 1–1,5 часа при температуре 20–25 °С. Затем осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды, 50 мл ацетона и сушили на воздухе. Далее загружали в стеклянный термостатируемый реактор, снабженный мешалкой, заливали 50 мл этанола и вносили NaBH_4 . Предварительно продув реактор водородом, смесь интенсивно перемешивали в течение 60 мин при температуре 45 °С. Затем осадок отфильтровывали и промывали 100 мл воды и 50 мл ацетона и сушили на воздухе.

2.2.3. Методика синтеза катализаторов на основе углеродных нановолокон

Углеродные нановолокна были получены в лаборатории водород-аккумулирующих материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН г. Черноголовка

пиролизом пропан-бутановой фракции (УНВ с $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$) и этилена (УНВ с $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{г}$) [63]. Кроме этого, УНВ получали методом пиролиза газовой смеси $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 1,5:3:1$ в кварцевом проточном газовом реакторе при атмосферном давлении при 700°C на Ni/MgO катализаторе (далее УНВ(0)) [22, 360]. По аналогичной методике получены УНВ в присутствии паров воды, этанола, аммиака и хлороводорода, соответственно, УНВ(W), УНВ(E), УНВ(N) и УНВ(Cl).

В качестве носителя катализатора для получения УНВ был использован порошок MgO («ч.д.а.»), на поверхность которого осаждали Ni из водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.») с последующим высушиванием на воздухе при 150°C в течение часа. Восстановление металла было проведено непосредственно в процессе пиролиза без предварительного выдерживания в атмосфере водорода. По данным элементного анализа содержание никеля в катализаторе Ni/MgO составило 5 мас. %.

Состав газовой фазы варьировался путем изменения объемных скоростей газовых потоков. Газофазные добавки вводились в зону реакции путем пропускания потока аргона через барботер, наполненный жидким летучим компонентом. После синтеза углеродные нановолокна подвергались очистке от катализатора ультразвуковой обработкой в концентрированной соляной кислоте при 70°C в течение полутора часов.

Платину на УНВ закрепляли аналогичным способом для МСУНТ и ФЧ из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На образцы УНВ(0), УНВ(W), УНВ(E), УНВ(N) и УНВ(Cl) платину закрепляли следующим образом [361]: навеска УНВ помещалась в щелочной раствор ($\text{pH}=11$) этиленгликоля, где было растворено расчетное количество H_2PtCl_6 , далее проводилось диспергирование в ультразвуковой ванне в течение часа и восстановление платины под действием микроволнового излучения при мощности 800 Вт в течение 1–2 минут. Затем образцы были промыты дистиллированной водой и высушены на воздухе при 90°C в течение 6 часов.

2.2.4. Методика синтеза катализаторов на основе наноалмазов

Платино- и палладийсодержащие наноалмазы (Pt/НА и Pd/НА) были получены по методике [122] на основе детонационных наноалмазов ($S_{уд}(НА) = 307\text{--}314 \text{ м}^2/\text{г}$) со средним размером кристаллического алмазного ядра частиц НА ~ 4 нм. Суммарное содержание неуглеродных примесей в ДНА $\leq 0,5$ вес. %. Суспензию 0,5–0,6 г НА в 80 мл воды предварительно обрабатывали УЗ в течение 30–40 мин при 40–50 °С и 0,5 максимальной мощности ультразвукового гомогенизатора марки HD 3200 фирмы Bandelin electronic. Далее для получения платиносодержащих наноалмазов к суспензии при постоянном перемешивании приливали водный раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (без нейтрализации) и раствор формиата лития в соотношении 1 : 5 (общий объем раствора – 500–600 мл). Синтез проводился при 45–50 °С, через 20–30 мин выпадал осадок в виде черной взвеси. Осадок промывали дистиллированной водой и сушили при 40–60 °С. В результате были получены образцы платиносодержащих наноалмазов с содержанием Pt 1 мас. %, 5 мас. %, 10 мас. %, 15 мас. %, 20 мас. % и 25 мас. %.

Палладийсодержащие наноалмазы получали добавлением к суспензии НА при постоянном перемешивании 100 мл раствора соли K_2PdCl_4 , приготовленного из расчета содержания палладия 1–15 мас. % от массы носителя, и 5% раствора формиата лития в мольном соотношении 1 : 10, нагретых до 55 °С и вели синтез при этой температуре. Через 20–30 минут выпадал осадок черного цвета. По завершении синтеза реакционную массу нагревали до 70 °С и оставляли на сутки для отстаивания. Затем проводили декантацию дистиллированной водой 3–4 раза с интервалом в сутки и оставляли катализатор сушиться на воздухе при комнатной температуре. В результате были получены образцы палладийсодержащих НА с содержанием металла в них 1 мас. %, 3 мас. %, 6 мас. %, 9 мас. %, 10 мас. %, 12 мас. % и 15 мас. %.

Полученные образцы платино- и палладийсодержащих наноалмазов перемешивали с активированным углем марки М200 в соотношении 180 мг: 820 мг (общий вес 1 г) до создания однородной массы. Эта операция использовалась для уменьшения ошибки при взвешивании при использовании полученных материалов в качестве катализаторов. При инструментальных анализах разбавление НА углем учитывалось.

Получение платино-, палладий- и родийсодержащих наноалмазов (Pt/НА, Pd/НА и Rh/НА) с массовым содержанием металла 0,5 мас. %, 1 мас. % и 2 мас. % проводили по аналогичной методике, используя растворы соответствующих солей металлов $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 и RhCl_2 и детонационные НА марки RUDDM 0-500 Нижегородской фирмы Реал-Дзержинск. Наноалмазы имели удельную поверхность 320–350 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц НА около 6 нм) и суммарное содержание неуглеродных примесей не более 0,7 мас. %.

2.2.5. Методика синтеза катализаторов на основе графенсодержащего материала

Для синтеза палладийсодержащих катализаторов использовали графенсодержащий материал на основе оксида графита, полученный модифицированным методом Хаммерса и Оффемана [41, 362]. В трехгорловую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой и термометром, помещали 20 г природного графита ГК-1, 10 г нитрата натрия, приливали 550 мл концентрированной серной кислоты и нагревали на водяной бане при 45 °С с постоянным перемешиванием смеси до появления синей окраски бисульфата графита. Затем полученную суспензию охлаждали в ледяной бане до 10 °С и медленно добавляли 66 г перманганата калия, поддерживая температуру реакционной массы ниже 20 °С. После прибавления KMnO_4 ледяную баню убирали, позволяя температуре смеси подняться не выше 40 °С. Постепенно смесь загустевала, ее перемешивание прекращали на

8 ч. После охлаждения смеси в ледяной бане до 10 °С к ней медленно приливали 1 л бидистиллированной воды, поддерживая температуру смеси ниже 50 °С. Тщательно перемешанную суспензию переносили в стакан объемом 3 л и при перемешивании осторожно прикапывали 70 мл 30%-ной H_2O_2 . Образовавшуюся суспензию ярко-желтого цвета разбавляли бидистиллированной водой до 40 л и промывали декантацией до отсутствия сульфат-ионов в декантируемой воде (по BaCl_2).

Далее проводили функционализацию полученного ГСМ этилендиамином, диэтилентриамином и триэтилентетрамином. Для этого 0,5 г высушенного ГСМ диспергировали в 200 мл 1-бутанола на ультразвуковой ванне в течение 3 ч до получения однородной суспензии, к которой прибавляли 50 мл соответствующего амина и кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Продукты отфильтровывали, промывали этанолом для удаления избытка амина и сушили в вакууме при 80 °С.

Катализатор Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия)

Образец ГСМ(ЭДА) в количестве 300 мг диспергировали в 40 мл этанола при 35 °С в течение 15 мин. Затем к суспензии добавляли раствор PdCl_2 (26,5 мг PdCl_2 в 10 мл этанола, 0,6 ммоль HCl) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученную суспензию 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) использовали в качестве катализатора. Восстановление палладия осуществляли непосредственно перед проведением реакции гидрирования в реакторе в токе водорода в присутствии восстановителя NaBH_4 (10 мг NaBH_4 на 5 мл суспензии) в течение 10 мин и температуре 45 °С.

Катализаторы Pd/ГСМ(ЭДА), Pd/ГСМ(ДЭТА), Pd/ГСМ(ТЭТА)

300 мг ГСМ(ЭДА) суспендировали в 40 мл этанола в круглодонной колбе, и выдерживали при 45 °С в ультразвуковой ванне (ВУ-09-«Я-ФП»-03)

при частоте 22 кГц в течение 15 мин. Затем к полученной суспензии, нагретой до температуры 45 °С, медленно приливали спиртовой раствор PdCl_2 (25 мг PdCl_2 в 10 мл этанола, 0,6 ммоль HCl), необходимого для приготовления катализатора с массовым содержанием металла 5%, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 45 мин. Затем термостатируемый реактор продували водородом и проводили восстановление палладия NaBH_4 (100 мг) в токе водорода при температуре 45 °С и постоянном перемешивании в течение 30 мин. Затем осадок отфильтровывали через обеззоленный бумажный фильтр («FILTRAK» синяя лента) и промывали дистиллированной водой и этанолом до отсутствия ионов хлора по реакции с 10%-ным раствором AgNO_3 . Далее образец сушили в термостатируемом шкафу при температуре 45 °С в течение 2 ч. В результате получали порошок черного цвета (Pd/ГСМ(ЭДА)). По аналогичной методике готовили катализаторы на основе образцов ГСМ, модифицированных диэтилентриамином (Pd/ГСМ(ДЭТА)) и триэтилтетраамином (Pd/ГСМ(ТЭТА)).

2.2.6. Методика синтеза катализатора на основе активированного угля

Для сравнения каталитических свойств металлсодержащих УНМ использовали традиционный катализатор 1 мас. % Pd/C на основе активированного угля марки РНО М200, полученного из скорлупы кокосового ореха (компания «Еврокарб», Великобритания). Навеску активированного угля массой 10 г суспендировали в 100 мл воды в течение 15 мин при 40–50 °С в круглодонной колбе, и выдерживали при 45 °С в ультразвуковой ванне (ВУ-09-«Я-ФП»-03) при частоте 22 кГц в течение 15 мин. Затем к суспензии медленно приливали водный раствор PdCl_2 (166,7 мг PdCl_2 в 30 мл 1 н HCl), необходимого для приготовления катализатора с массовым содержанием металла 1%. К полученной смеси добавляли 160 мл 5%-ного водного раствора формиата лития, нагретого до 55 °С, и

перемешивали 15–20 мин. Затем реакционную массу нагревали до 70 °С, охлаждали до комнатной температуры и оставляли отстаиваться на сутки. После отстаивания проводили декантацию дистиллированной водой 3–4 раза с интервалом в сутки. После последней декантации катализатор оставляли сушиться на воздухе при комнатной температуре.

Получение платино- и родийсодержащего активированного угля (Pt/C и Rh/C) с массовым содержанием металла 1% проводили по аналогичной методике, используя растворы соответствующих солей металлов $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и RhCl_2 .

2.2.7. Методика синтеза катализатора на основе активированного угля, функционализированного этилендиамином

Активированный уголь марки РНО М200 предварительно сушили при 110 °С. Навеску активированного угля 10 г в 1-бутаноле обрабатывали УЗ при температуре 28 °С в течение 1 ч. Затем добавили 75 мл этилендиамина и кипятили с обратным холодильником при температуре 117 °С и постоянном перемешивании. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали этанолом и сушили на воздухе.

Получение катализатора 1 мас. % Pd/C(ЭДА) проводилось методом восстановления палладия на поверхности функционализированного этилендиамином активированного угля из раствора PdCl_2 в 1 н HCl и дальнейшей активации в присутствии NaBH_4 в токе водорода, аналогично методике получения 1 мас. % Pd/C.

2.3. Методики каталитических испытаний

Методика проведения реакции жидкофазного каталитического гидрирования разных классов органических соединений разработана на кафедре фундаментальной и прикладной химии ИвГУ. В условиях

эксперимента: температура 20–70 °С, давление водорода 0,1 МПа, органические растворители (спирты, углеводороды), реакция имеет нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду [363–368].

Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Строили кинетическую кривую $V_n=f(t)$, где V_n – объем поглощенного водорода, мл, t – время протекания реакции, мин. Для вычисления констант скорости использовали начальную наблюдаемую скорость реакции (W_n), когда степень превращения субстрата не превышала 10%.

Гидрирование ароматических нитросоединений

Реакцию гидрирования ароматических нитросоединений проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (Рисунок 2.1). Под слой растворителя (10 мл этанола) вносили 20–30 мг катализатора и 10 мг NaBH_4 , проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата (нитробензол, 4-нитрофенол, 4-нитроанилин, 4-нитробензойная кислота, тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталодицианин никеля, -(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталодицианин кобальта, 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфин). На протяжении процессов активации и гидрирования реакционную массу постоянно перемешивали магнитной мешалкой со скоростью 1250 об/мин, достаточной для протекания процесса в кинетической области. Эту величину определили экспериментально (Рисунок 2.2) в интервале температур 25–45 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

Изучение стабильности катализаторов проводили следующим образом. По окончании гидрирования одной порции субстрата, в токе водорода вносили новую и вели гидрирование в тех же условиях (при температуре 45 °С и давлении водорода 0,1 МПа). Суммарно использовали последовательно 5 порций субстрата без выделения и промывки катализатора.

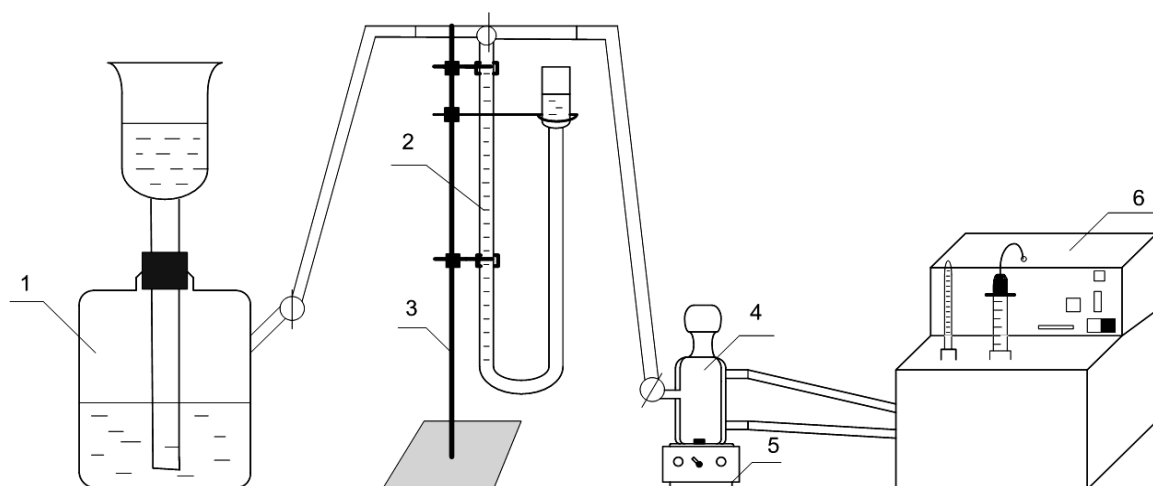


Рисунок 2.1. Схема установки для проведения каталитической гидрогенизации: 1 – газометр; 2 – бюретка для измерения скорости реакции; 3 – штатив; 4 – реактор; 5 – магнитная мешалка; 6 – термостат.

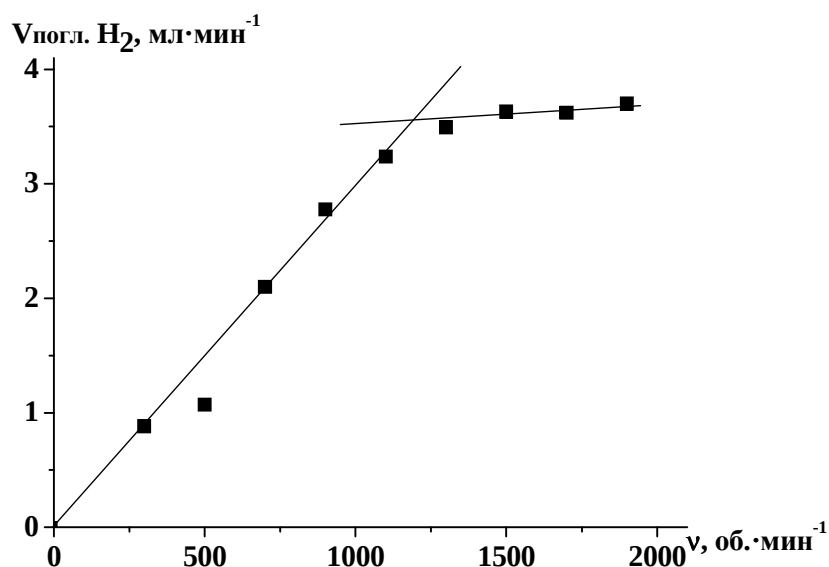


Рисунок 2.2. График зависимости скорости поглощения водорода от числа оборотов якоря мешалки в реакции гидрирования нитробензола на 1% Pd/C.

Гидрирование непредельных органических соединений

Реакцию гидрирования непредельных органических соединений проводили в соответствии с методикой гидрирования ароматических нитросоединений. После активации катализатора в термостатируемый реактор (Рисунок 2.1) вносили 1 ммоль субстрата (циклогексен, гексен-1,

аллиловый спирт, акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота и коричная кислота) и вели гидрирование при температуре 45 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

Гидрогенизационное аминирование пропаналя 4-аминобензойной кислотой

Реакцию гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (Рисунок 2.1). Под слой растворителя (5 мл этанола) загружали 20–30 мг катализатора и 10 мг NaBH_4 и проводили активацию водородом в течение 10 или 60 минут. Далее в реактор в токе водорода вносили реагенты в спиртовом растворе (2 ммоль 4-аминобензойной кислоты и 2 ммоль пропаналя в 20 мл этанола) и вели гидрирование при температуре 45 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

Гидродегалогенирование галогенсодержащих органических соединений

Модельные реакции гидродегалогенирования тетрахлорметана, моно- и дигалогенбензолов проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (Рисунок 2.1). Под слой растворителя (10–15 мл) помещали 30 мг катализатора и 10 мг NaBH_4 и перемешивали содержимое реактора в течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата и вели гидрирование при температуре 45 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

Восстановительная циклизация нитрофеноксициклогексанонов

One-pot синтез методом восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (Рисунок 2.1). Под слой растворителя (10 мл этанола) помещали 30 мг катализатора и 10 мг NaBH_4 и перемешивали содержимое реактора в

течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили 0,2 ммоль субстрата и вели гидрирование при температуре 45 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

2.4. Методы исследования

2.4.1. Элементный CHNS/O анализ

Элементный анализ CHNS/O выполнен с использованием программного комплекса «Vario Micro cube» (Германия) методом сжигания при 1150 °С в присутствии чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением на хроматографической колонке. Определение элементов осуществлялось на основе содержания в продуктах сгорания CO₂ и H₂O. Регистрация сигнала каждого оксида проводилась на детекторе теплопроводности.

2.4.2. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 C Luxx (Германия) в атмосфере воздуха при температуре 950 °С и скорости нагрева 10 °С/мин.

2.4.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском порошковом дифрактометре ДРОН-УМ2, укомплектованном гониометром БГ-0 (Carl Zeiss, Германия), позволяющим получать дифрактограммы порошковых материалов с высоким угловым разрешением (0,003 градуса). Для управления дифрактометром, накопления данных и фазового анализа порошков использовали персональный компьютер и базу JCPDS.

Дифрактограммы порошковых образцов также были получены на дифрактометре ThermoARL с использованием CuK_α -излучения с длиной волны 1,5406 Å. Средние размеры частиц металла рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера:

$$D = \lambda / (\Delta_{1/2} \cdot \cos\Theta) \quad (2.1),$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, в данном случае 1,54056 Å; $\Delta_{1/2}$ – ширина пика на середине высоты (полуширина отражения), рад; Θ – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью (Брэгговский угол), рад.

2.4.4. Рентгеноспектральный микроанализ и рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Рентгеноспектральный микроанализ, выполнен на цифровом электронном сканирующем микроскопе (fully PC-controlled Scanning Electron Microscope) VEGA TS 5130MM (CamScan MV2300)TP1PT, оснащенным детекторами вторичных (Secondary Electron (SE)) и отраженных (BackscatterElectron (BSE)) электронов на YAG-кристаллах и энергодисперсионным рентгеновским (Energy Dispersive X-ray (EDX)) микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy2. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы INCA Energy 200 с последующим пересчетом получаемых результатов с помощью пакета программ TP3PT, разработанного в Институте экспериментальной минералогии РАН. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ток поглощенных электронов на эталонном образце кобальта составлял 516–565 пА, а на исследованном образце – 540–620 пА. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 157–200 нм. Примеси титана не более 0.3 мас. % и хлора не более 0.1%. Зольность исходного НА не более 2 мас. %.

Содержание палладия в катализаторах на основе активированного угля и фуллереновой черни определяли методом рентгеноспектрального

флуоресцентного анализа посредством программного комплекса КОРСА-W СПАРК-1-2М, состоящего из сканирующего рентгеновского спектрометра СПАРК-1-2М и IBM совместимого компьютера, в автоматическом режиме.

2.4.5. Метод БЭТ для определения площади поверхности

Для определения удельной площади поверхности использовали метод БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) по адсорбции азота/гелия на приборе Quantachrome Nova 3200. Метод БЭТ – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции. Линейная форма уравнения БЭТ имеет вид:

$$(p/p_o)/(a \cdot (1-p/p_o)) = 1/(a_m \cdot C) + (C-1) \cdot (p/p_o)/(a_m C), \quad (2.2)$$

где p/p_o – отношение давления в системе к давлению конденсации, a – величина адсорбции, a_m – объём монослоя на поверхности адсорбента, C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации. Основным практическим достоинством метода БЭТ является нахождение площади поверхности пористого твёрдого тела. Получив экспериментальную изотерму адсорбции a от давления p/p_o , по уравнению БЭТ вычисляют величину a_m и число молекул адсорбата в монослое. Зная площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата, можно вычислить суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости. Считается, что методом БЭТ можно определить площадь поверхности с точностью 5–10% в интервале значений относительного давления (p/p_o) 0,05–0,35 [369].

Методика расчета удельной поверхности ($S_{уд}$)

Расчет удельной поверхности палладия и платины (S_M) в металлсодержащих наноалмазах проводили по следующей формуле:

$$S_M = [S_O - S_{HA} \cdot m_{HA} \cdot (1 - k_1 \cdot k_2)] / m_M \quad (2.3)$$

где m_{HA} – содержание наноалмазов в катализаторе (в г на 1 г катализатора), m_M – содержание металла в катализаторе (в г на 1 г катализатора), S_{HA} – удельная поверхность наноалмазов при экстраполяции на нулевое

содержание металла, S_O – общая удельная поверхность катализатора (НА + металл), k_1 – учитывает потерю поверхности наноалмазов в месте контакта кластера каталитического металла и НА, k_2 – учитывает то, что часть частиц Pd находится не на поверхности частиц наноалмазов (образует отдельные кластеры). По данным предыдущих исследований [370, 371] найдено, что 20–30% (от общей массы каталитического металла) частиц каталитического металла образуют отдельные кластеры. Значение $k_2 = 0,7–0,8$. Значение k_1 можно определить из формулы: $k_1 = (m_M/m_{НА}) \cdot (\rho_{НА}/\rho_M)$ при средней толщине кластера металла – 0,8–1,1 нм, где $\rho_{НА}$ – плотность алмаза, а ρ_M – плотность металла. Для вычислений использовали следующие значения: $\rho_{НА} = 3,5 \text{ г/см}^3$, $\rho_{Pd} = 12,02 \text{ г/см}^3$, $\rho_{Pt} = 21,45 \text{ г/см}^3$, $S_{НА} = 312 \text{ м}^2/\text{г}$ (для Pd/НА) и $313 \text{ м}^2/\text{г}$ (для Pt/НА) (Приложение 1, Таблица 1).

2.4.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Анализ катализаторов 1 мас. % Pd/НА и 1 мас. % Pd/С методом РФЭС проведен на приборе Kratos Axis Ultra DLD (факультет радиохимии МГУ им. М.В. Ломоносова, оператор – Маслаков К.И.), энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии). Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода $AlK\alpha$ ($E = 1486,6 \text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в рабочей камере составлял $5 \cdot 10^{-9}$ торр. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии азота N1s с энергией связи ($E_{св}$) 400,0 эВ. Ошибка определения $E_{св}$ составила $\pm 0,1 \text{ эВ}$.

Анализ катализатора 10 мас. % Pd/НА методом РФЭС проведен на приборе LAS-3000 («Riber»), оснащенном полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ-150 (ФГУП «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ЦНИГРИ), г. Москва, оператор – Щегольков Ю.В.). Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение

алюминиевого анода $AlK\alpha$ ($E=1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в рабочей камере составил $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи ($E_{св}$) 285 эВ. Ошибка определения $E_{св}$ составила $\pm 0,1$ эВ.

2.4.7. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия выполнена на микроскопе ЭМВ-100 БР с максимальным разрешением 5 нм.

Анализ образцов наноалмазов и катализаторов на их основе выполнен методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Versa 3D HiVac (производства фирмы «FEI», США), оснащенном системой двулучевой электронно-ионной микроскопии с катодом полевой эмиссии Шоттки и галлиевым жидкометаллическим ионным источником, энергодисперсионным анализатором EDS (EDAX, EDX), детектором вторичных электронов (STEM), а также уникальным DBS детектором и модулем торможения пучка электронов. Вакуум в рабочей камере составлял $6 \cdot 10^{-9}$ торр. Ускоряющее напряжение 10 кВ, плотность тока 0,17 нА–0,26 пА, рабочее расстояние 9,8–10,2 мм, увеличение 25000–35000 раз.

Микрофотографии высокого разрешения образцов ГСМ, аминированных ГСМ и палладиевых катализаторов на их основе получены на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25 (Германия), оснащенном энергодисперсионным анализатором EDX. Вакуум в рабочей камере составлял $6,0 \cdot 10^{-10}$ кПа, ускоряющее напряжение 10 кВ, плотность тока 0,16 нА–0,25 пА, рабочее расстояние 9,8–10,2 мм, увеличение 25000–35000 раз. Ошибка при проведении количественного анализа состава поверхности составляет от 3 до 10% в зависимости от природы элемента и его концентрации.

2.4.8. ИК и КР спектроскопия

Для подтверждения прохождения функционализации ГСМ использовали инфракрасный Фурье-спектрометр Perkin-Elmer Spectrum 100, FTIR с инфракрасным Фурье преобразованием и разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ (США, 2006 г.) и КР-спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000 с аргоновым лазером 514,5 нм.

2.4.9. Методы анализа продуктов реакций гидрогенизации

Газожидкостная хроматография

Анализ продуктов реакций гидрогенизации проводили на серийном хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографическая стеклянная колонка (диаметр – 3 мм, длина – 2000 мм), заполненная лукопреном G-1000 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS, газ-носитель – азот. Температура испарителя составляла 80–230 °С, температура колонки – 40–180 °С (в зависимости от анализируемого вещества), расход газа-носителя – $1,6 \pm 0,02$ л/ч, объем вводимой пробы – 0,5–1 мкл. Условия анализа продуктов реакций гидродегалоидирования с использованием программатора (начальная температура 60 °С в течение 5 минут, затем нагревание по 15 °С/мин. до 120 °С): температура испарения 140 °С, температура колонки 120 °С, расход газа-носителя $1,60 \pm 0,02$ л/ч, объем вводимой пробы 1 мкл. Количественный анализ в реакции гидродегалоидирования рассчитывали методом абсолютной градуировки.

Продукты реакции жидкофазного гидродегалоидирования анализировали с помощью газожидкостной хроматографии методом внешнего стандарта. Реакционную смесь помещали в вials для хроматографирования и проводили анализ на газовом хроматографе Agilent 7890B. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий, колонка Agilent DB-624 (состав сорбента: 6%-цианопропилфенил-94%-метилполисилоксан (G43 USP)); объем пробы 1 мкл; канал ввода 50 °С, деление потока 1 : 10; поток газа 4

мл/мин; термостат 50 °С, выдержка 5 мин, нагрев 20 °С/мин до 150 °С, выдержка 7 мин, после выполнения температурного градиента охлаждение 50 °С/мин до 50 °С, выдержка 5 мин; пламенно-ионизационный детектор 250 °С, поток воздуха 300 мл/мин, поток водорода 30 мл/мин, поддув (гелий) 35 мл/мин. Разрешение между определяемыми компонентами более 1,5. Относительное стандартное отклонение по площади и интенсивности пиков менее 3%. Степень чистоты калибровочных растворов учитывалась при расчетах.

Хромато-масс-спектрометрия

Качественное определение реакционных смесей в реакции гидродегалогенирования галогенсодержащих органических соединений проводили методом хромато-масс-спектрометрии с ионизацией электронами на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором «Кристалл 5000.2». Условия анализа: энергия ионизации 70 эВ, диапазон сканирования масс-анализатора от 10 до 550 а.е.м., скорость сканирования – 70 эВ, температура детектора 220 °С, испарителя 200 °С, температура термостата с колонкой TR-FFAP (50 м × 0,32 мм × 0,5 мкм) в режиме программирования изменялась от 75 °С до 110 °С со скоростью 15 °С/мин, охлаждение до 80 °С со скоростью 10 °С/мин, нагрев до 210 °С со скоростью 15 °С/мин, газ-носитель – азот ос.ч., объем вводимой пробы – 1,0 мкл, пробу вводили в режиме деления потока 30 : 1. Анализ проводили в условиях постоянства скорости потока газа. Калибровка прибора по времени удерживания компонентов осуществлялась по модельной смеси, производства ВНИИ пищевой биотехнологии.

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов проводили на хроматографе Trace GC Ultra (ThermoScientific) с детектором DSQ II (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 35–350

а.е.м., температура ионизационной камеры 200 °С). Использовали кварцевую капиллярную колонку Thermo TR-5 MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме программирования температуры от 80 (задержка 1 мин) до 250 °С со скоростью 15 °С/мин. Температура испарителя 280 °С, температура переходной камеры 260 °С, время включения детектора 5 мин. Скорость газ-носителя (гелия) – 1,1 мл/мин.

Потенциометрическое титрование

При низком выходе продуктов реакции гидродегалогенирования хлорбензола, бромбензола и йодбензола применяли метод потенциометрического титрования (Рисунок 2.3) раствором AgNO_3 , стандартизированным по навеске хлорида калия. Компенсационным методом проводили измерение ЭДС цепи с переносом, включающей серебряный и насыщенный хлорсеребряный (марки ЭВЛ-1МЗ.1) электроды, потенциометром постоянного тока РЗ7-1 с иономером универсальным ЭВ-74 в качестве нуль-инструмента (точность $\pm 0,1$ мВ) при температуре 25 °С. Электролитический контакт хлорсеребряного электрода с реакционной ячейкой осуществлялся через солевой мостик, заполненный гелем из агар-агара с добавлением нитрата натрия. Если значение ЭДС не изменялось в пределах 0,1 мВ в течение 3 мин, равновесие принимали установившимся.

Для количественного определения галогенид-ионов аликвоту пробы (1–5 мл) помещали в термостатируемую ячейку **8**, и добавляли необходимое количество дистиллированной воды для погружения рабочих зон электродов в раствор и включали магнитную мешалку **9** для равномерного перемешивания. Затем измеряли ЭДС цепи и проводили титрование раствором AgNO_3 из бюретки **10**. Объем нитрата серебра, пошедшего на титрование, определяли в точке эквивалентности ($V_{т.э.}$). Для установления точного значения $V_{т.э.}$ использовали программу Origin 6.0 (Рисунок 2.4). Количество галогенид-ионов рассчитывали по формуле (2.4):

$$m(\text{Hal}^-) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)_{\text{т.э.}}}{1000} \cdot M(\text{Hal}^-) \cdot \frac{V_{\text{пробы}}}{V_{\text{аликвоты}}} \quad (2.4)$$

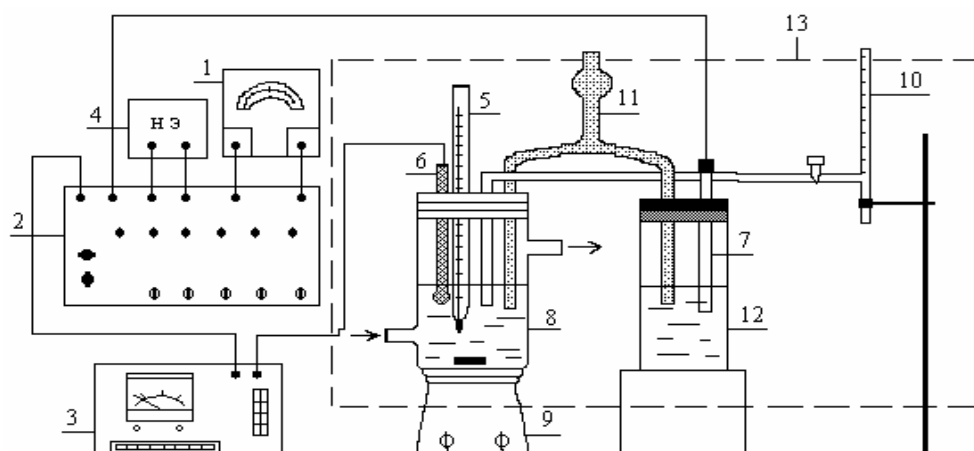


Рисунок 2.3. Схема потенциметрической установки: 1 – нуль гальванометр М 195/3; 2 – потенциометр постоянного тока Р 37-1; 3 – иономер универсальный ЭВ-74; 4 – нормальный элемент Вестона; 5 – термометр; 6 – серебряный электрод; 7 – хлорсеребряный электрод (насыщ.) ЭВЛ-1МЗ.1; 8 – термостатируемая ячейка; 9 – магнитная мешалка; 10 – микробюретка; 11 – солевой мостик; 12 – насыщенный раствор NaNO_3 ; 13 – стабилизатор напряжения постоянного тока П 36-2.

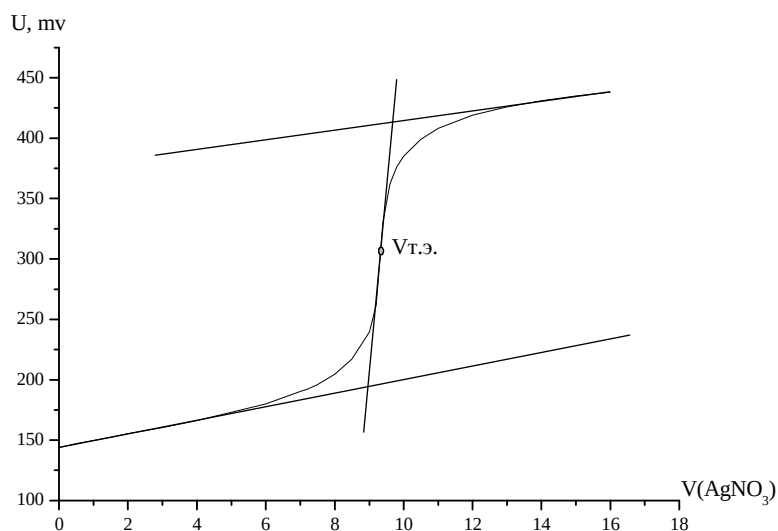


Рисунок 2.4. Потенциметрическая кривая для определения галогенид-ионов.

Выход продукта рассчитывали в процентах от теоретически возможного.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ продуктов восстановительной циклизации нитрофеноксикиклогексанонов выполнен на монокристалльном автоматическом дифрактометре Xcalibur R с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 55 (2) К, ω -сканирование, шаг сканирования 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK. Структуры кристаллов расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программных пакетов Mercury [372], PLATON [373].

2,3,4,4a,10,10a-Гексагидро-1H-феноксазин. Белые кристаллы, желтеющие при хранении, состоит из смеси диастереомеров *цис*- и *транс*- в соотношении 1 : 3, т. пл. 103-105 °С (лит.: 74–75 °С [374]), R_f 0.614 (ПЭ/ЭА 10:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3406, 3374 (NH).

8-Метил-2,3,4,4a,10,10a-гексагидро-1H-феноксазин. Белые кристаллы, состоит из смеси диастереомеров *цис*- и *транс*- в соотношении 3:1, т. пл. 110–111 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3420 (NH).

Кристаллографические данные ***цис*-Метил-2,3,4,4a,10,10a-гексагидро-1H-феноксазин**: размер кристалла 0,21 × 0,17 × 0,04 мм; бесцветные иглы; моноклинная сингония; пространственная группа P2₁/c; a 11,5834(14), b 9,0795(8), c 11,0708(12) Å; β 109,941(9)°; V 1094,5(2) Å³; Z 4; $d_{\text{выч}}$ 1,234 г/см³; μ 0,078 мм⁻¹; 3,720 < θ < 25,672°. Комплектность для $\theta \leq 25,00^\circ$ 99,8%. Всего собрано 12922 отражений (2045 независимое, R_{int} 0,0679), 1470 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. S по F^2 1,263. Окончательные факторы расходимости R_1 ($I > 2\sigma(I)$) 0,0869. R_1 0,1217 (все данные), wR_2 0,1626 (все данные). Данные PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1892879).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C в CDCl_3 регистрировали на приборе Bruker AVANCE II, рабочая частота 400 МГц и 100 МГц, относительно внутреннего стандарта TMS.

цис-2,3,4,4а,10,10а-Гексагидро-1Н-феноксазин. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1,01–1,53 м (3H, CH_2), 1,53–1,67 м (1H, CH_2), 1,65–1,80 м (1H, CH_2), 1,76–1,92 м (1H, CH_2), 1,92–2,06 м (1H, CH_2), 2,16 дтд (1H, $J = 8,9, 4,4, 1,4$, CH_2), 3,38 ддд (1H, $J = 8,8, 4,0, 2,5$, CHN), 3,72 уш. с (1H, NH), 4,25 тд (1H, $J = 5,6, 2,6$, CHO), 6,58 дд (1H, $J = 7,6, 1,6$, H-9), 6,64 тд (1H, $J = 7,6, 1,6$, H-7), 6,74 тд (1H, $J = 7,6, 1,5$, H-8), 6,78 дд (1H, $J = 7,8, 1,6$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21,2, 22,6, 29,4, 29,5, 45,0, 72,8, 115,3, 116,7, 118,6, 121,2, 132,3, 143,0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 189 (100) $[M]^+$, 146 (85) $[M-43]^+$.

транс-2,3,4,4а,10,10а-Гексагидро-1Н-феноксазин. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1,01–1,53 м (3H, CH_2), 1,53–1,67 м (1H, CH_2), 1,65–1,80 м (1H, CH_2), 1,76–1,92 м (1H, CH_2), 1,92–2,06 м (1H, CH_2), 2,16 дтд (1H, $J = 8,9, 4,4, 1,4$, CH_2), 2,98 ддд (1H, $J = 10,7, 8,1, 4,2$, CHN), 3,66 ддд (1H, $J = 10,6, 8,1, 4,5$, CHO), 3,72 уш. с (1H, NH), 6,61 дд (1H, $J = 7,7, 1,7$, H-9), 6,67 тд (1H, $J = 7,7, 1,7$, H-7), 6,75 тд (1H, $J = 7,6, 1,5$, H-8), 6,79 дд (1H, $J = 7,8, 1,5$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24,0, 24,4, 30,5, 31,4, 54,4, 78,0, 115,5, 116,6, 119,1, 121,2, 133,8, 144,6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 189 (100) $[M]^+$, 146 (78) $[M-43]^+$.

цис-Метил-2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1Н-феноксазин. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1,23–1,50 м (3H), 1,53–1,91 м (4H), 1,92–2,11 м (1H), 2,21 с (3H, $J = 0,8$, CH_3), 3,36 ддд (1H, $J = 8,6, 4,5, 2,7$, CHN), 3,45 уш. с (1H, NH), 4,22 дт (1H, $J = 5,6, 2,7$, CHO), 6,38–6,51 м (2H), 6,69 д (1H, $J = 8,1$, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20,8, 21,1, 22,67, 29,4, 30,5, 50,0, 72,7, 115,9, 116,4, 119,2, 130,6, 131,7, 140,9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 203 (98) $[M]^+$, 160 (100) $[M-43]^+$.

транс-Метил-2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1Н-феноксазин. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 0,89 тд (1H, $J = 6,8, 1,9$), 1,23–1,50 м (2H), 1,53–1,91 м (4H), 1,92–2,11 м (1H), 2,21 с (3H, $J = 0,8$, CH_3), 2,98 ддд (1H, $J = 10,9, 8,1, 4,2$, CHN), 3,45 уш. с (1H, NH), 3,63 ддд (1H, $J = 10,5, 8,0, 4,5$, CHO), 6,38–6,51 м (2H), 6,68 д (1H, $J = 8,0$, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20,8, 23,9, 24,3, 29,4, 31,4, 54,4, 78,0, 116,0, 116,3, 119,6, 130,6, 132,3, 142,2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 203 (100) $[M]^+$, 160 (85) $[M-43]^+$.

Ультрафиолетовая спектроскопия

УФ-спектры комплекса никеля с тетра-(4-*трет*-бутил-5-амино)фталоцианином в хлороформе, тетрагидрофуране и диметилформамиде выполнены на спектрофотометре УФ-Vis U-2001, Hitachi (Япония, 2002 г.).

2.5. Определение кинетических и активационных параметров реакций гидрогенизации

2.5.1. Расчет констант скорости гидрирования

Скорость реакции каталитического гидрирования органических соединений с функциональными группами: $-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{C}<$ и $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{Hal}$ при низких давлениях водорода определяется уравнением [375]:

$$W_{\text{H}} = k_{\text{эф}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{кат.}] \quad (2.5),$$

где W_{H} – наблюдаемая скорость реакции, моль $\text{H}_2/(\text{л} \cdot \text{с})$, $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости реакции, $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{М} \cdot \text{с})$, $[\text{H}_2]$ – концентрация водорода, моль/л, $[\text{кат.}]$ – содержание активного металла в катализаторе, моль М/л.

Эффективные константы скорости гидрирования с учетом парциального давления паров растворителя рассчитывали по следующему уравнению:

$$k_{\text{эф}} = W_{\text{H}} / ([\text{H}_2] \cdot [\text{кат.}] \cdot P) \quad (2.6),$$

где P – поправка, учитывающая парциальное давление паров растворителя, мм рт. ст., которую рассчитывали по уравнению:

$$P = (P_{\text{атм.}} - P_{\text{Ант}}) / 760 \quad (2.7),$$

где $P_{\text{атм}}$ – атмосферное давление в момент проведения эксперимента, мм рт. ст., $P_{\text{Ант}}$ – давление паров растворителя (мм рт. ст.) при температуре эксперимента, рассчитанное по уравнению Антуана (2.8) [376]:

$$\ln P_{\text{Ант}} = A - B / (T + C) \quad (2.8),$$

где A , B , C – справочные коэффициенты, T – температура эксперимента, К.

Концентрацию водорода определяли по растворимости водорода в растворителе с учетом константы Генри H , Па/(м³·моль) [377].

Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В схожих условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности, изучаемых объектов можно использовать величину частоты оборотов реакции (TOF, мин⁻¹), которая показывает, сколько молей субстрата превращается на 1 моль палладия в минуту, и выражается следующим уравнением:

$$\text{TOF} = W_{\text{H}} / ([\text{кат.}] \cdot P). \quad (2.9),$$

Для подтверждения протекания процессов гидрогенизации в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [378]:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{W}{C \cdot D}} \quad (2.10)$$

где R – средний диаметр частиц катализатора, см, W – скорость реакции, моль/(л·с), на линейном участке кинетической кривой, до достижения 10% конверсии, от теоретически рассчитанного для каждого субстрата, C – концентрация субстрата, моль/л, D – коэффициент диффузии, 10⁻⁵ см²/с. Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1, что указывает на протекание реакции гидрирования, безусловно, в кинетической области; диффузионные процессы не оказывают влияния на скорость реакции.

2.5.2. Расчет активационных параметров реакций

Расчет активационных параметров реакций гидрирования проводили на основе измерения констант скорости реакции при 3 температурах. Энергию активации ($E^\ddagger$) рассчитывали, используя аррениусовскую зависимость, по уравнению (2.11):

$$E^\ddagger = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (2.11),$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/ (моль·К), $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона касательной графика зависимости $\ln k_{\text{эф}}$ от $1/T$.

Ошибку в определении энергии активации $\Delta E^\ddagger$ рассчитывали согласно уравнению (2.11), используя ошибку в определении угла наклона касательной графика $\Delta \operatorname{tg} \alpha$.

Энтропию активации определяли из уравнения Эйринга:

$$R \ln \left(\frac{k \cdot \hbar}{k_B \cdot T} \right) = -\Delta H^\ddagger \cdot \frac{1}{T} + \Delta S^\ddagger \quad (2.12),$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); k – константа скорости при 298 К; $\hbar$ – постоянная Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; k_B – постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, 298,15 К; $\Delta H^\ddagger$ – энтальпия активации, кДж/моль; $\Delta S^\ddagger$ – энтропия активации, Дж/(моль·К).

Энтальпия активации ($\Delta H^\ddagger$) определяется уравнением:

$$\Delta H^\ddagger = E^\ddagger - RT \quad (2.13),$$

где $E^\ddagger$ – энергия активации, кДж/моль, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Таким образом, из уравнений (2.12) и (2.13), можно вывести формулу для расчета энтропии активации:

$$\Delta S_{298}^\ddagger = -24.7 \cdot R + 2.3 \cdot R \cdot \lg \frac{k}{298.15} + \frac{E^\ddagger}{298.15} \quad (2.14).$$

Тогда ошибка в определении энтропии активации составит:

$$\Delta(\Delta S_{298}^\ddagger) = \frac{\Delta E^\ddagger}{298.15} \quad (2.15).$$

2.6. Методика проведения квантово-химических расчетов

Для проведения компьютерного моделирования использовали программные пакеты HyperChem[®] 7.52 [379] и Firefly QC [380], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [381], GAUSSIAN 03 [382]. При построении моделей молекул органических соединений учитывались литературные данные о геометрических характеристиках наиболее устойчивых конформеров.

Оптимизация геометрии, расчет энергии и частот колебаний молекул ароматических нитросоединений, непредельных органических соединений, нитрофеноксикиклогексанонов, гексагидроксофеноксазинов проводились методом DFT/B3LYP/сс-pVTZ, для хлорбензола и бромбензола – методом DFT/B3LYP/aug-сс-pVTZ, для йодбензола – DFT/B3LYP/ECP aug-сс-pVTZ-pp, для метана, моно-, ди-, три- и тетрахорметанов на кластере Pd₁₃ – DFT/PBE/LANL2DZ, для тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина и комплексов тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина и тетра-(4-*трет*-бутил-5-амино)фталоцианина с никелем – методом DFT/B3LYP/6-31G*, требуемое значение градиента энергии (10^{-5}), критерий сходимости уравнений самосогласованного поля (10^{-6}), точность численного интегрирования (10^{-8}), количество шагов оптимизации (200). Для подтверждения достижения минимума энергии при оптимизации геометрии молекулы проводился контроль типа стационарной точки на поверхности потенциальной энергии. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре подтверждало принадлежность структур истинным минимумам поверхности потенциальной энергии.

Учет растворителя проводился с использованием модели поляризованного континуума PCM (Polarizable Continuum Model), позволяющей учитывать окружение молекулы, используя основной параметр – диэлектрическую проницаемость. Метод PCM не учитывает специфическую сольватацию.

Распределение электронной плотности на атомах, позволяющее оценить заселенности естественных орбиталей, было получено в рамках теории NBO, (расчетный пакет NWChem) [383].

Для визуализации результатов квантово-химических расчетов использовали программу Chemcraft [384].

Для прогнозирования фармакологической активности и побочных (токсичных) эффектов гексагидрофеноксазинов использовали Интернет-ресурс PASS Online [385]. В качестве основы для описания структур органических соединений в программе PASS Online используется двумерная структурная формула. Выходная информация представляет список прогнозируемых видов активности с оценками вероятности наличия каждого вида активности P_a и вероятности отсутствия каждого вида активности P_i (неактивности), принимающими значения в диапазоне от нуля до единицы. Чем больше значение P_a для конкретной активности и чем меньше значение P_i , тем больше вероятность проявления данной активности экспериментально.

Глава 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ [361, 386–393]

3.1. Платиносодержащие образцы на основе углеродных нанотрубок, нановолокон и фуллереновой черни

Для исследуемых в работе металлсодержащих УНМ носители МСУНТ и ФЧ были получены электродуговым испарением графита, УНВ – методом пиролиза пропан-бутановой фракции (УНВ, $d=100\text{--}200$ нм) и этилена (УНВ, $d=20\text{--}40$ нм) [63]. Закрепление частиц Pt проводилось 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 из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии восстановителей: муравьиной кислоты и карбоната натрия (разделы 2.2.1, 2.2.2).

Ряд образцов УНВ был получен пиролизом 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 [22, 360] с $S_{\text{уд}}$ от 150 до $260 \text{ м}^2/\text{г}$. Элементный состав полученных образцов УНВ показан в Таблице 3.1. Данные ТГА образцов УНВ, проведённого в атмосфере воздуха, показывают (Приложение 1, Рисунки 1–5-П1), что практически полная потеря массы происходит в диапазоне $550\text{--}700^\circ\text{C}$, при этом остаточный вес образцов составляет 20–30%.

Таблица 3.1

Элементный CHNS/O анализ УНВ

Образец	C, вес. %	H, вес. %	N, вес. %	O, вес. %
УНВ(0)	96,38	0,60	0,03	0,03
УНВ(W)	96,17	0,56	0,22	0,58
УНВ(E)	96,36	0,25	0,22	0,58
УНВ(N)	92,07	0,26	2,63	0,11
УНВ(Cl)	93,70	0,51	0,13	0,86

Для образцов УНВ(0), УНВ(W), УНВ(E), УНВ(N) и УНВ(Cl) закрепление платины проводилось из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (расчетное содержание металла было 20 мас. %), в качестве восстановителя использовали этиленгликоль (раздел 2.2.3). Элементный состав образцов Pt/УНВ представлен в Таблице 3.2.

Таблица 3.2

Элементный CHNS/O анализ Pt/УНВ

Образец	C, вес. %	H, вес. %	N, вес. %	S, вес. %	O, вес. %
Pt/УНВ(0)	81,96	0,53	0,24	0,00	0,62
Pt/УНВ(W)	80,88	0,54	0,17	0,00	1,03
Pt/УНВ(E)	75,91	0,00	0,00	0,00	0,70
Pt/УНВ(N)	68,61	0,44	1,94	0,00	0,77
Pt/УНВ(Cl)	78,22	0,41	0,15	0,00	1,03

Удельную поверхность платиносодержащих УНМ определяли методом БЭТ, размеры кристаллитов Pt рассчитаны из дифрактограмм по уравнению Селякова–Шеррера (2.1) для линии Pt(220) (Таблица 3.3).

Платиносодержащие УНМ отличаются как по удельной площади поверхности, так и по среднему размеру частиц металла (Таблица 3.3). Наибольшая удельная поверхность наблюдается у 10% Pt/ФЧ с размерами частиц платины 4–5 нм. Для сравнения коммерческий образец 20% Pt/С марки Е-ТЕК имеет $S_{\text{уд}} = 181 \text{ м}^2/\text{г}$ и $D = 2,5 \text{ нм}$. Примечательно, что при закреплении Pt на МСУНТ и УНВ средний размер частиц металла не зависит от типа УНМ и количества закрепленной Pt и составляет во всех случаях 6–8 нм (Таблица 3.3, ср. поз. 1–5). В случае УНВ диаметром 100–200 нм при увеличении содержания металла с 5 до 24,1% $S_{\text{уд}}$ уменьшается (Таблица 3.3, ср. поз. 4 и 5), тогда как для образцов на основе МСУНТ такой тенденции не наблюдается (Таблица 3.3, ср. поз. 1 и 2). При увеличении диаметра УНВ в пять раз, $S_{\text{уд}}$ возрастает только в 2,3 раза (Таблица 3.3, ср. поз. 3 и 5).

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. * d – диаметр углеродных нановолокон, D – средний размер частиц металла.

В Pt-содержащих образцах на основе УНВ(0), УНВ(W), УНВ(E), УНВ(N) и УНВ(Cl), носители имеют бóльшую удельную поверхность (Таблица 3.3, поз. 6–10), чем УНВ, полученные пиролизом пропан-бутановой фракции (Таблица 3.3, поз. 4 и 5) и пиролизом этилена (Таблица 3.3, поз. 3). При этом введение в систему при синтезе нановолокон разных добавок приводит к снижению удельной поверхности УНВ. Средний размер частиц металла для платиносодержащих УНВ(0), УНВ(W), УНВ(E), УНВ(N) и УНВ(Cl) составляет 5–7 нм. Однако, согласно данным ПЭМ (Рисунок 3.1) на указанных носителях наблюдаются также частицы платины размером 15–20 нм, их существенное количество можно отметить в случае Pt/УНВ(0), Pt/УНВ(W). На Pt/УНВ(N) платина распределена также неравномерно: размеры ее частиц составляют от 3–5 нм до 20–40 нм. Наиболее равномерно частицы платины размером 2–3 нм распределены на УНВ, синтезированных с добавлением HCl,

чуть менее равномерно на УНВ(Е). Формирование наночастиц платины подтверждено данными РФА (Приложение 1, Рисунки 6–10-П1).

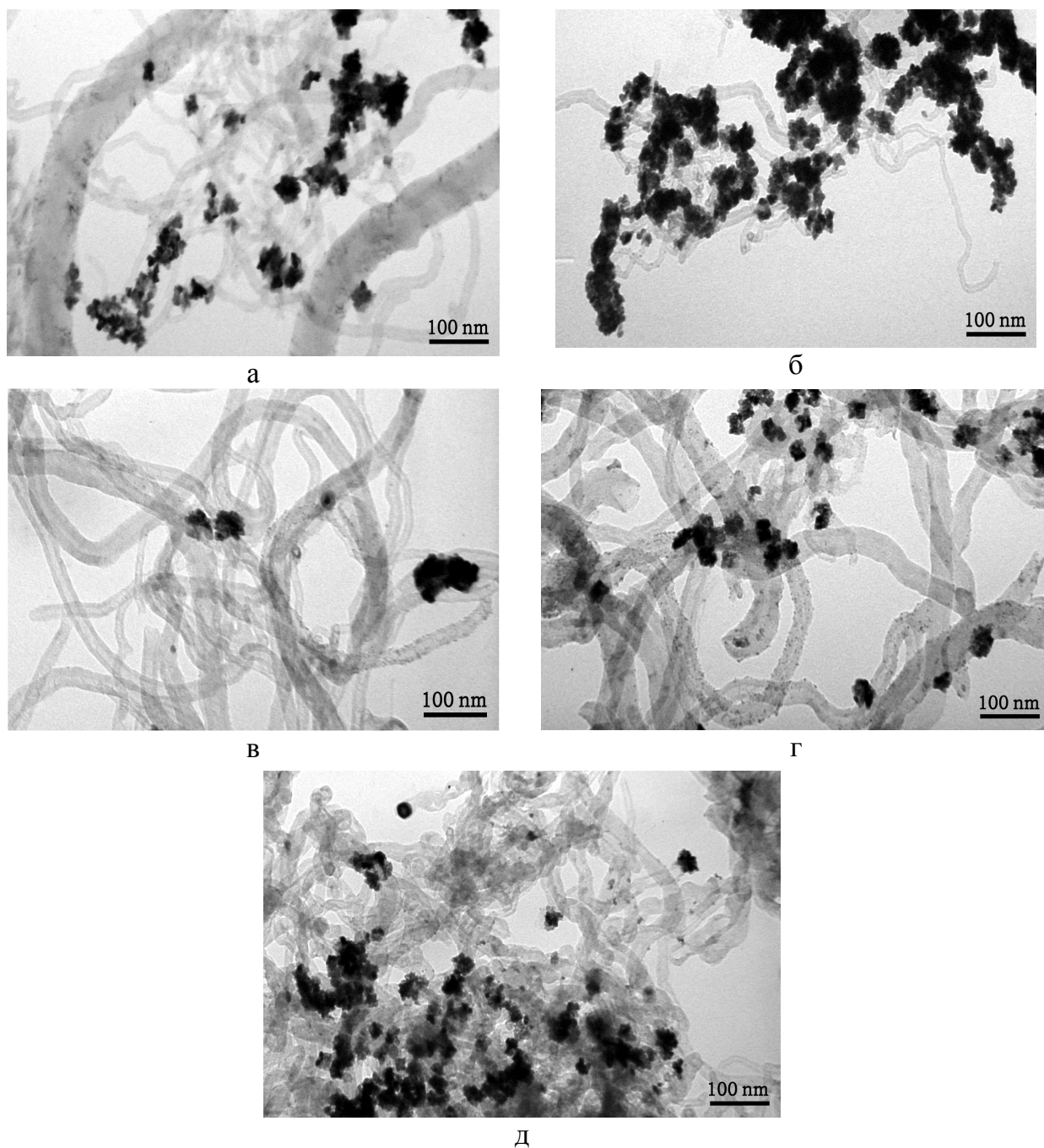


Рисунок 3.1. Микрофотографии ПЭМ образцов Pt/УНВ: а – 19 мас. % Pt/УНВ(0), б – 16 мас. % Pt/УНВ(W), в – 21 мас. % Pt/УНВ(Е), г – 23 мас. % Pt/УНВ(N), д – 17 мас. % Pt/УНВ(Cl).

3.2. Платино- и палладийсодержащие образцы на основе наноалмазов

На детонационные НА, представляющие собой фрактальную систему с различным размером отдельных зерен (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц НА около 4–6 нм) (Рисунок 3.2), с удельной поверхностью 280–320 м²/г были закреплены Pt или Pd по методу, описанному в разделе 2.2.4. Были получены Pd- и Pt-содержащие НА с общей удельной поверхностью 263–320 м²/г (Таблица 3.4), в величине которой определяющей является поверхность носителя. Наибольшую удельную поверхность при одинаковом массовом содержании металла имеют образцы Pt/НА. С увеличением содержания закрепленного на носителе металла отмечается уменьшение удельной площади поверхности и для Pt/НА, и для Pd/НА. Диаметр закрепленных частиц платины и палладия составил 4–5 нм.

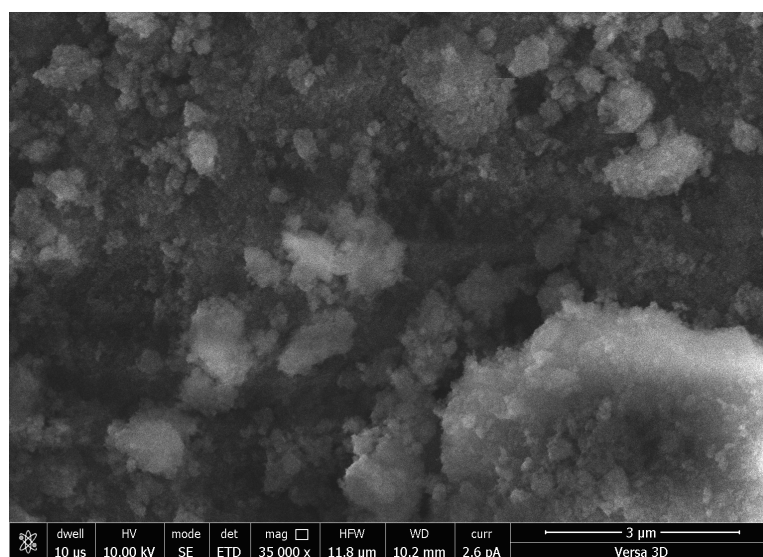


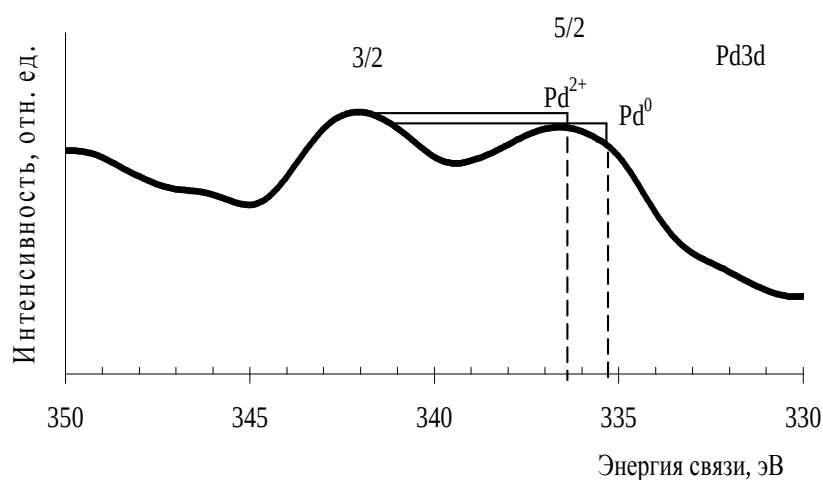
Рисунок 3.2. СЭМ-изображение наноалмазов.

Таблица 3.4

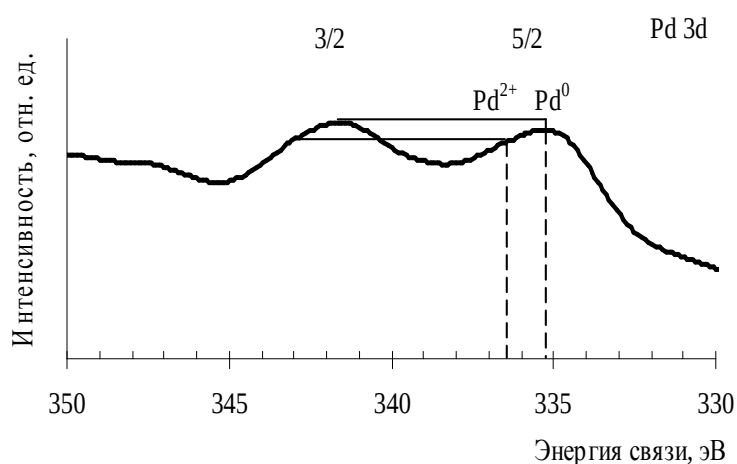
Удельные площади поверхности катализаторов Pt/НА и Pd/НА

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

Методами EDX и РФЭС определен элементный состав исследуемых образцов. В Таблице 3.5 представлены данные анализа НА и 1 мас. % Pd/НА. Основная примесь в НА – это железо, поскольку синтез проводится в стальном реакторе. Существенное количество кислорода свидетельствует о наличии на поверхности НА кислородсодержащих групп, число которых после закрепления металла сокращается почти в 2 раза в результате восстановления последнего. При этом на поверхности НА образуются частицы палладия преимущественно в состоянии Pd^0 (Рисунок 3.3). Соотношение двух валентных состояний палладия Pd^{2+} и Pd^0 после обработки НА раствором K_2PdCl_4 и после восстановления водородом в течение 1 ч меняется с 1,06 : 1 (Рисунок 3.3, а) на 1 : 1,23, смещаясь в сторону нуль-валентного палладия (Рисунок 3.3, б).



а



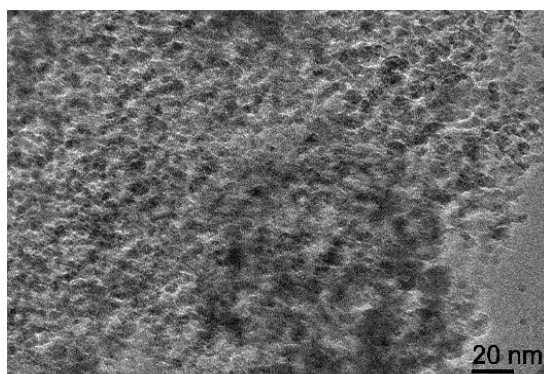
б

Рисунок 3.3. Pd3d-фотоэлектронные спектры катализатора Pd/НА: а – после обработки НА K_2PdCl_4 ; б – после активации катализатора водородом в течение 1 часа.

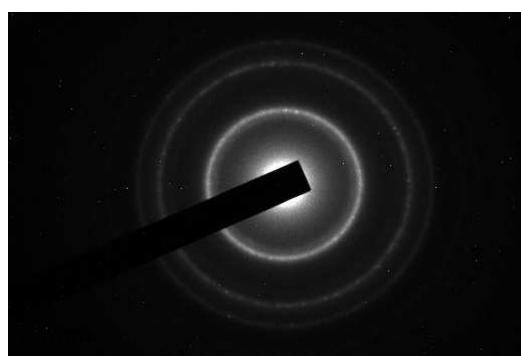
Данные анализа EDX наноалмазов и РФЭС 1 мас. % Pd/HA

Наноалмазы (EDX)					
Элемент	C	O	Fe	Al	Si
мас. %	83,86	15,77	0,26	0,05	0,06
1 мас. % Pd/HA (РФЭС)					
Элемент	C	O	N	Cl	Pd
мас. %	89,12	8,18	1,70	0,40	0,60

По данным ПЭМ можно видеть, что образец 1 мас. % Pd/HA (Рисунок 3.4) имеет однородную структуру, частицы металла распределены по поверхности HA равномерно (снимок сделан с площади $\sim 0,05 \text{ мкм}^2$).



а



б

Рисунок 3.4. Микрофотография ПЭМ (а) и электронограмма (б) 1 мас. % Pd/HA.

3.3. Палладийсодержащие образцы на основе графенсодержащего материала

Графенсодержащий материал (ГСМ), представляет собой искривленные плоскости площадью до 100 мкм^2 (Рисунок 3.5, а), которые после восстановления объединяются в стопки (Рисунок 3.5, б) толщиной до 0,5 мкм. Перед закреплением металла он был функционализирован аминами: этилендиамином (ЭДА), диэтилентриамином (ДЭТА) и

триэтилентетрамином (ТЭТА) в 1-бутаноле. Присоединившиеся к поверхности ГСМ при функционализации азотсодержащие алифатические фрагменты препятствуют слипанию графеновых листов в процессе восстановления (Рисунок 3.5, в, г, д, е).

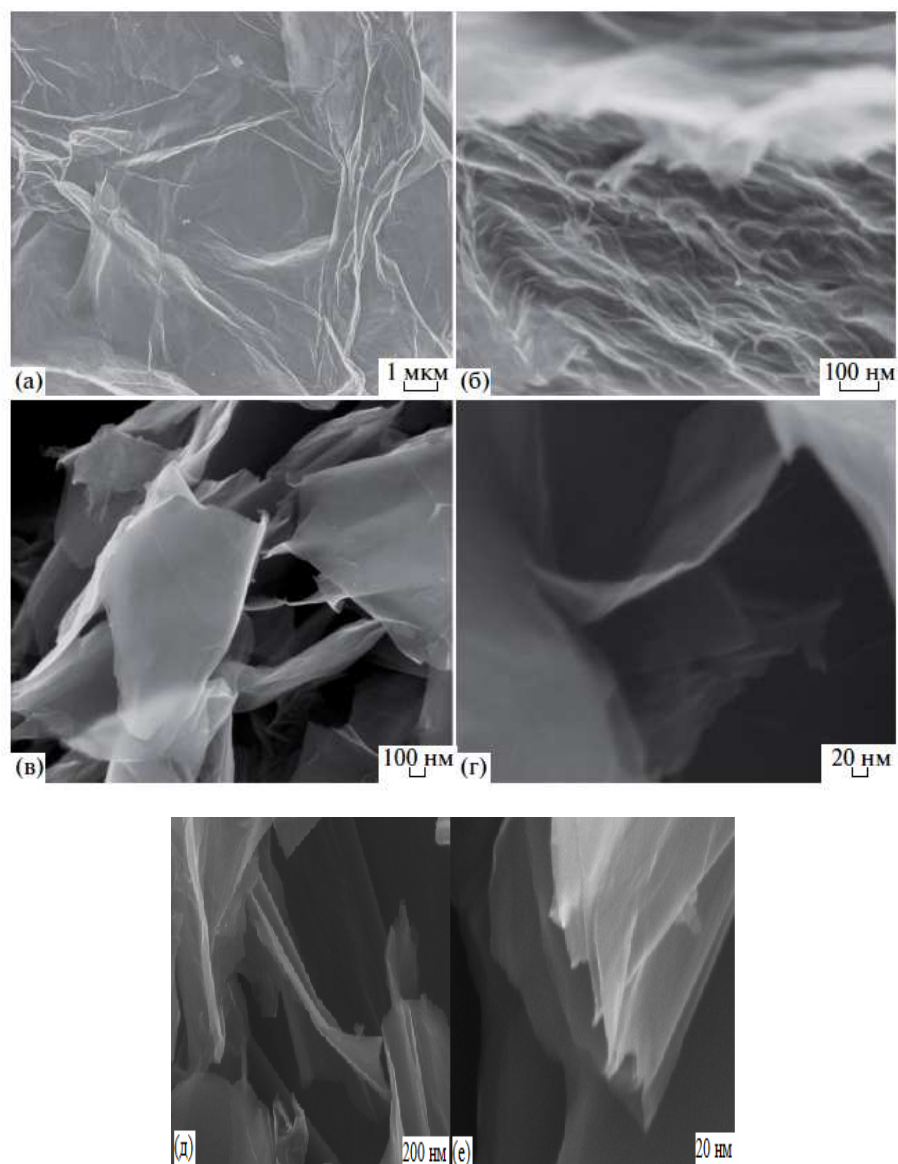


Рисунок 3.5. СЭМ-изображение ГСМ (а), восстановленного ГСМ (б), ГСМ(ЭДА) (в, г), ГСМ(ДЭТА) (д) и ГСМ(ТЭТА) (е).

Наличие азотсодержащих групп в ГСМ подтверждено ИК-Фурье и КР спектроскопией, элементным и термогравиметрическим анализами. Согласно данным ИК спектроскопии в ГСМ присутствуют также многообразные кислородсодержащие группы (Рисунок 3.6), что подтверждено элементным

анализом (Таблица 3.6). Широкий пик поглощения наблюдается при $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, он связан с валентными колебаниями -ОН группы на поверхности ГСМ; пик при 1733 см^{-1} , соответствует колебанию растяжения связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе; пик при 1624 см^{-1} обусловлен колебанием растяжения кольцевой связи $\text{C}=\text{C}$. Далее мы перечислим другие пики в ИК-спектрах ГСМ и укажем, каким группам они соответствуют: пик при 1407 см^{-1} – О–Н деформации гидроксильных групп, присоединенных к ароматической структуре графена; при 1065 см^{-1} – колебанию растяжения $\text{C}-\text{O}$ (гидрокси-связи), при 982 см^{-1} – $\text{C}-\text{O}$ (эпокси-связи); при 1228 см^{-1} – растяжению $\text{C}-\text{H}$ связи. В ИК спектре функционализированных ГСМ, в отличие от спектра ГСМ, заметно снижена интенсивность широкой полосы поглощения ОН-группы в фрагментах $\text{C}-\text{OH}$ при $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, пика, соответствующего продольным колебаниям фрагментов $\text{C}-\text{O}$ в эпоксидных группах (1065 см^{-1}) и пика, соответствующего валентным колебаниям фрагментов $\text{Ph}-\text{CO}$ (1624 см^{-1}) и присутствуют полосы поглощения валентных колебаний ароматической $\text{C}=\text{C}$ -связи (1657 , 1557 и 1453 см^{-1}). Наличие в полученном функционализированном ГСМ от 9,2 до 14,4 мас. % азота (Таблица 3.6) и появление широких полос поглощения валентных колебаний связи $\text{C}-\text{N}$ (1180 см^{-1}), валентных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$) и неплоских деформационных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ (875 см^{-1}) указывают на присоединение молекул аминов к поверхности ГСМ. Новая полоса поглощения, которая появляется при 1560 см^{-1} , может быть отнесена к колебаниям растяжения в плоскости связи $\text{N}-\text{H}$.

Таблица 3.6

Элементный анализ ГСМ и его функционализированных аминами форм

Образец	Элементный состав, мас. %			
	С	Н	N	О
ГСМ	49,3	2,4	0,0	45,1
ГСМ(ЭДА)	74,1	2,6	13,6	7,4
ГСМ(ДЭТА)	75,6	3,1	9,2	4,1
ГСМ(ТЭТА)	69,3	3,9	14,4	12,4

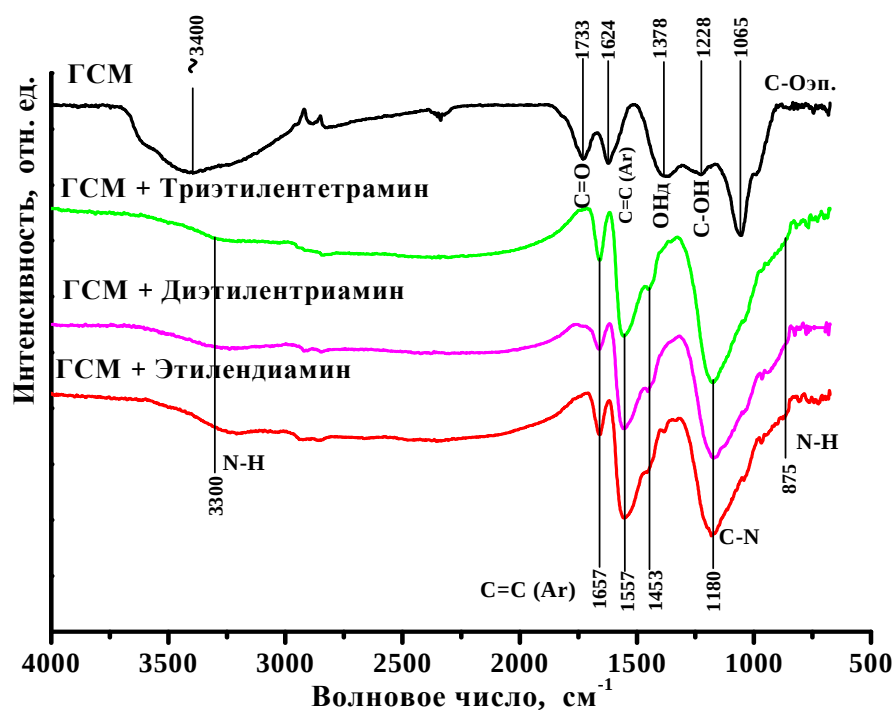


Рисунок 3.6. ИК спектр ГСМ и его форм, функционализированных аминами.

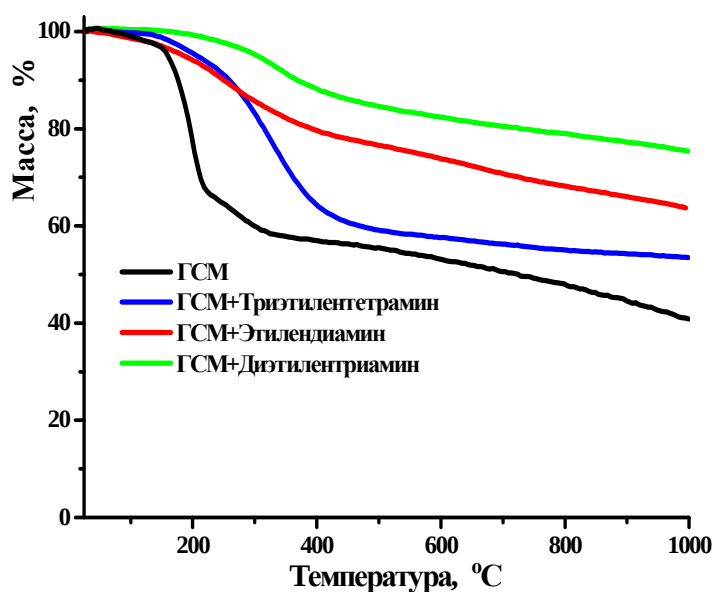


Рисунок 3.7. Термограммы ГСМ и его функционализированных аминами форм.

Согласно результатам элементного анализа ГСМ и его функционализированных аминами форм (Таблица 3.6) можно отметить снижение массовой доли кислорода в аминированных образцах по сравнению с исходным образцом, что указывает на протекание в ходе реакции процесса деоксигенации.

Термическая стабильность ГСМ и его аминированных форм исследовалась методом термогравиметрии в атмосфере аргона (Рисунок 3.7). Функционализированные аминами формы ГСМ оказались термически стабильнее исходного образца. Температуры разложения ГСМ(ЭДА), ГСМ(ДЭТА) и ГСМ(ТЭТА) составили 130 °С, 170 °С и 135 °С соответственно. На термограммах видно, что основная потеря массы ГСМ наступает при 100–110 °С, что, возможно, связано с пиролизом лабильных кислородсодержащих функциональных групп, дающих пары СО и СО₂.

Изменения структуры ГСМ и его аминированных форм также отражены в спектроскопии КР (Рисунок 3.8). На спектре КР показаны сдвиги частот, а также соотношение интенсивностей пиков, отвечающих: фоновым колебаниям sp^2 атомов углерода – G-мода, 1580 cm^{-1} и нарушению характера sp^2 -гибридизованной структуры и возникновению дефектов в листах ГСМ из-за глубокого окисления – D-мода, 1354 cm^{-1} . Уменьшение интенсивности пиков модифицированных форм может быть связано с донорной способностью гетероатомов азота.

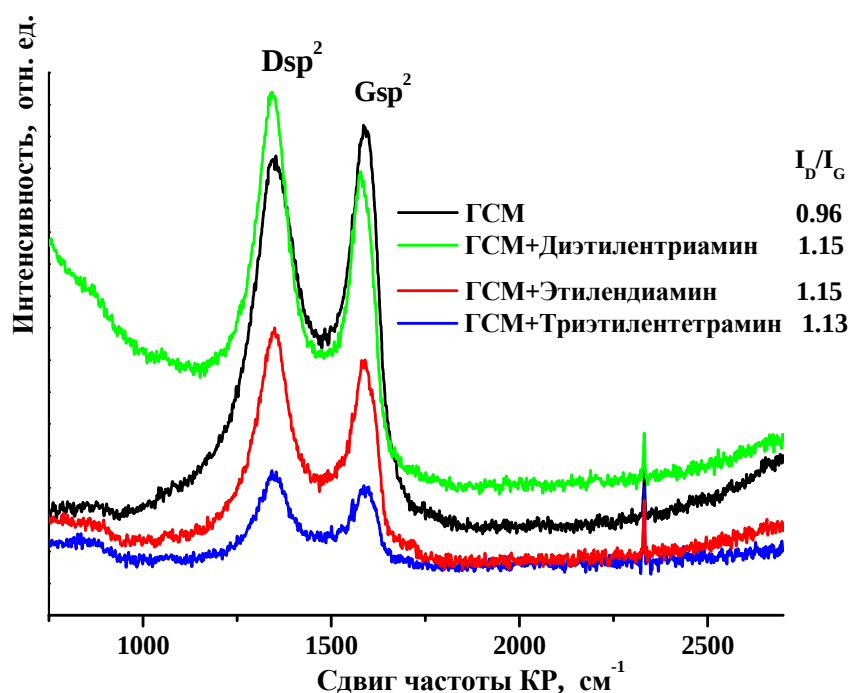


Рисунок 3.8. КР спектр ГСМ и его функционализированных аминами форм.

Закрепление палладия на функционализированные аминами ГСМ проведено диспергированием этанольной суспензии образца, содержащего PdCl_2 , с расчетным содержанием металла 5 мас. % с последующим восстановлением палладия NaBH_4 . Методом окислительной термогравиметрии по массе несгораемого остатка было определено количество палладия, закрепленного в образцах Pd/ГСМ(ЭДА) , Pd/ГСМ(ДЭТА) и Pd/ГСМ(ТЭТА) (Таблица 3.7). Видно, что количество палладия, закрепленного на носителе, соответствует расчетному (с учетом погрешности измерения прибора).

Таблица 3.7

Элементный состав катализаторов Pd/ГСМ

Катализатор	C, мас. %	H, мас. %	Pd, 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

Образец Pd/ГСМ(ЭДА) с содержанием палладия 8,4 мас. % (далее 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА)) получен в виде суспензии. Массовое содержание Pd было определено по данным окислительной термогравиметрии. Согласно элементной карте (Рисунок 3.9) на поверхности образца присутствуют кислородсодержащие группы, образующиеся в процессе приготовления ГСМ, а также азотсодержащие группы, полученные в результате функционализации. Можно отметить присутствие атомов хлора, вероятно, связанных с палладием, поскольку в процессе приготовления катализатора отсутствовала стадия отмывки, а восстановление катализатора велось непосредственно перед реакцией. При этом атомы хлора расположены симметрично относительно атомов азота, что может указывать на координацию частиц предшественника металла (PdCl_2) именно около них.

На Рисунке 3.10 приведена СЭМ фотография высокого разрешения образца 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) , а также приведен график распределения

частиц закрепленного металла на поверхности носителя по размеру. Элементный состав 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) представлен в Таблице 3.8.

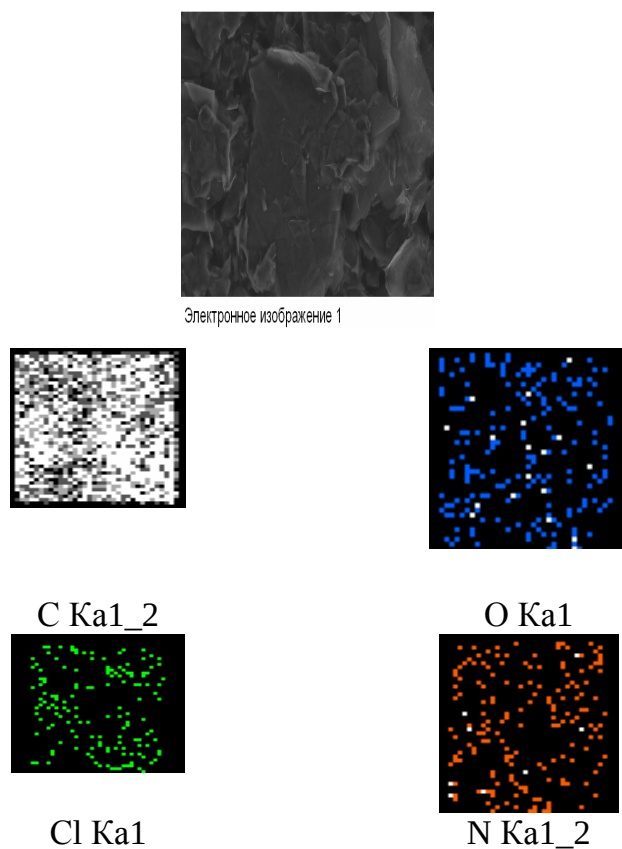


Рисунок 3.9. Элементная карта образца Pd/ГСМ(ЭДА), содержание Pd – 8,4 мас. %.

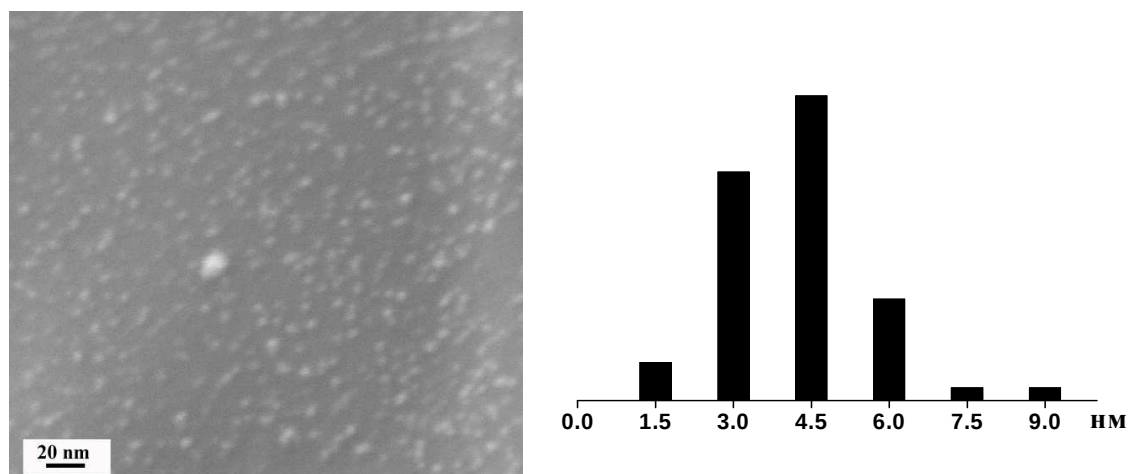


Рисунок 3.10. СЭМ-изображение и гистограмма распределения частиц палладия по размерам образца 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА).

Элементный состав катализатора 8,4 мас. % Pd/GCM

Элемент	Вес. %
C	56,89
N	22,84
O	11,10
Na	0,74
Pd	8,43

Можно констатировать, что частицы металла распределены по поверхности равномерно и имеют сферическую структуру. Максимум распределения частиц по размерам приходится на диапазон 3–6 нм. Нанометровые размеры частиц металла также подтверждены с помощью РФА (Приложение 1, Рисунок 11-П1), в спектре образца 8,4 мас. % Pd/GCM(ЭДА) пиков, соответствующих кристаллическим структурам палладия не обнаружено.

3.4. Заключение к Главе 3

Анализ результатов наших исследований позволяет заключить, что углеродный наноноситель в большей степени определяет площадь поверхности платино- и палладийсодержащих образцов, а не размер частиц закрепленного металла. Упорядоченная структура УНМ способствует достаточно однородному распределению частиц как платины, так и палладия по поверхности носителя за счет наличия разнообразных функциональных групп и ненасыщенных связей и их формированию с размером от 4 до 8 нм в зависимости от формы материала. Полученные результаты согласуются с литературными данными, освещенными в разделах 1.4 и 1.6. С увеличением массового содержания металла размер частиц и платины, и палладия остается постоянным, что свидетельствует о том, что на носителе остается достаточное количество свободных функциональных групп, которые также могут принимать участие в каталитических процессах, например, способствуя ориентации молекул субстрата.

Глава 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ [361, 386–398]

4.1. Жидкофазное гидрирование нитробензола

4.1.1. Влияние природы металла и структурных характеристик носителя

Каталитическая активность полученных металлсодержащих УНМ (МСУНТ, УНВ, ФЧ, НА, функционализированного ГСМ) изучена в модельной реакции гидрирования нитробензола (Таблица 4.1) и его замещенных аналогов. Все исследуемые платино- и палладийсодержащие УНМ проявляют каталитическую активность в гидрировании нитробензола (Рисунки 4.1–4.3). Поскольку образцы отличаются как содержанием металла, так и площадью поверхности, для сопоставления каталитической активности использовали частоту оборотов реакции (TOF). Для сравнения использовали коммерческий катализатор Pt/C с содержанием платины 20 мас. %, (далее 20 мас. % Pt/C) марки Е-ТЕК (платинированная углеродная сажа типа Vulcan-XC-72) и традиционный 1 мас. % Pd/C, полученный в лабораторных условиях с использованием активированного угля марки М200. Продуктом изучаемой реакции, согласно данным ГЖХ, являлся анилин, побочных продуктов не обнаружено.

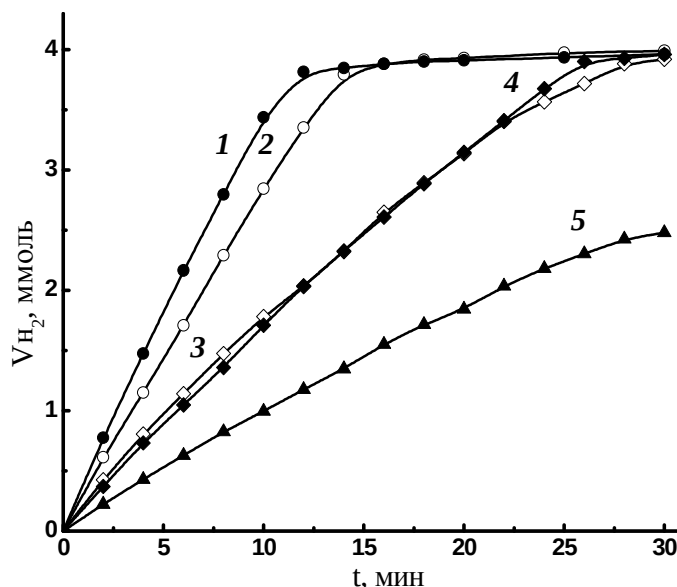


Рисунок 4.1. Кривые поглощения водорода при каталитическом гидрировании нитробензола в присутствии платиносодержащих УНМ: 24,1 мас. % Pt/УНВ (1), 20 мас. % Pt/C (Е-ТЕК) (2), 22,6 мас. % Pt/МСУНТ (3), 26,6 мас. % Pt/УНВ (4), 4,4 мас. % Pt/МСУНТ (5). Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

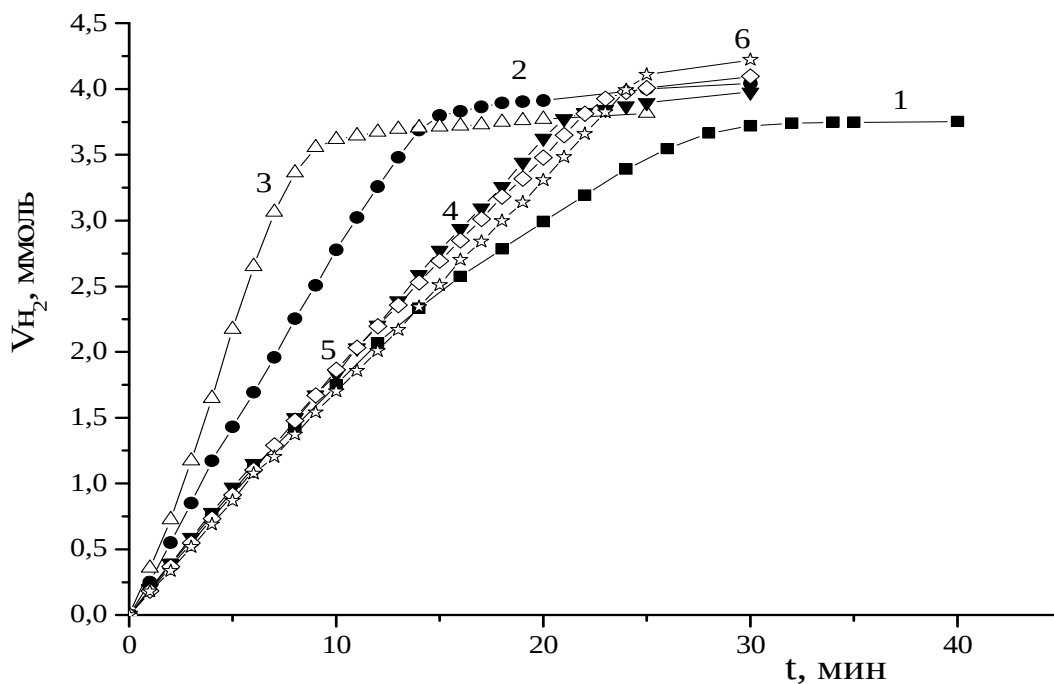


Рисунок 4.2. Кривые поглощения водорода при каталитическом гидрировании нитробензола в присутствии платиносодержащих наноалмазов: 6% Pd/НА (1), 10% Pd/НА (2), 15% Pd/НА (3), 15% Pt/НА (4), 20% Pt/НА (5), 25% Pt/НА (6). Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

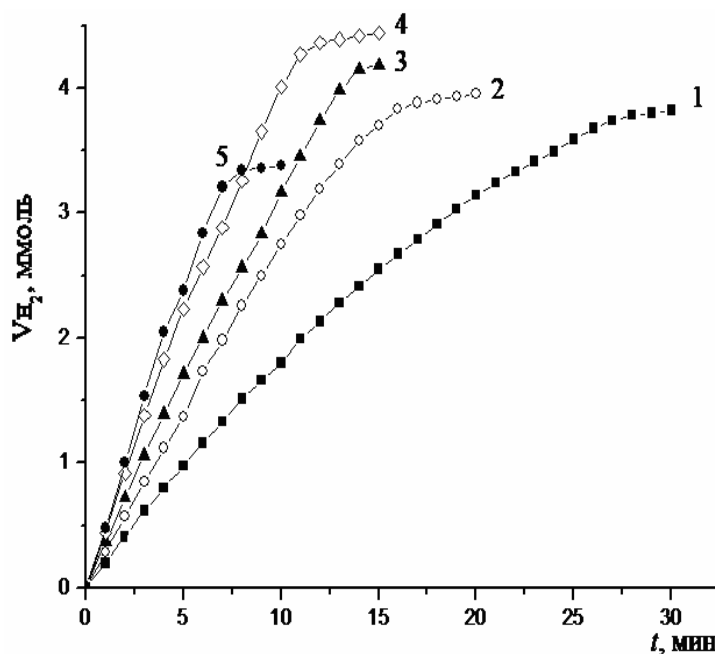


Рисунок 4.3. Кривые поглощения водорода при каталитическом гидрировании нитробензола в присутствии палладийсодержащих наноалмазов: 3% Pd/НА (1), 6% Pd/НА (2), 9% Pd/НА (3), 12% Pd/НА (4), 15% Pd/НА (5). Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

Таблица 4.1

Гидрирование нитробензола 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	118	15
2	Pt/МСУНТ	22,6	6–8	36	5
3	Pt/УНВ (d=20–40 нм)	26,6	6–8	35	5
4	Pt/УНВ (d=100–200 нм)	24,1	6–8	56	8
5	Pt/УНВ(О) (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(Е) (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	76	14
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 (Е-ТЕК)	20	2,5	85	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 кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

Примечание. * Использовали 20 мг катализатора.

Все образцы, несмотря на разное содержание металлов на поверхности носителей, имеют близкий средний размер частиц платины и палладия. Среди Pt/УНМ наиболее активными в реакции гидрирования нитробензола оказались образцы на основе наноалмазов (Таблица 4.1, поз. 10–14), УНВ, полученных пиролизом этилена и в присутствии паров ряда веществ (Таблица 4.1, поз. 5–9), и один из двух образцов на основе МСУНТ, содержащий меньшее количество металла (Таблица 4.1, поз. 1). Большинство этих материалов превосходят по активности коммерческий катализатор Pt/C (Е-ТЕК) в 1,5–3,8 раза. Аналогичное соотношение наблюдается для значений констант скорости реакций.

Увеличение содержания платины, закрепленной на поверхности МСУНТ, приводит к снижению активности катализатора (Таблица 4.1, ср. поз. 1 и 2). Образцы МСУНТ и УНВ с содержанием металла 22,6% и 26,6% соответственно имеют близкие значения константы скорости реакции и TOF (Таблица 4.1, ср. поз. 2 и 3), несмотря на отличие удельных поверхностей в 2 раза (24 и 42 м²/г соответственно). Образец 24,1 мас. % Pt/УНВ с большим диаметром нановолокон оказался в 1,7 раза активнее, чем 26,6 мас. % Pt/УНВ с меньшим диаметром (Таблица 4.1, ср. поз. 3 и 4), что, по-видимому, обусловлено большей удельной площадью поверхности первого катализатора по сравнению со вторым, почти в 3 раза (116 и 42 м²/г соответственно).

Высокую активность проявили образцы на основе УНВ, полученных пиролизом этилена, а также пиролизом этилена с добавлением паров воды, этанола, аммиака и хлороводорода. Наиболее активными среди них оказались Pt/УНВ(Cl), Pt/УНВ(0) и Pt/УНВ(E) (Таблица 4.1, поз. 5–9) с $S_{уд}$ – 245, 250 и 130 м²/г соответственно. В некоторых случаях образцы Pt/УНВ по активности уступают платиносодержащим наноалмазам (Таблица 4.1, поз. 10–14), которые имеют большую удельную поверхность (277–320 м²/г) и меньший размер частиц металла. Наибольшую каталитическую активность

в гидрировании нитробензола демонстрирует 15 мас. % Pt/HA. Увеличение содержания платины в HA с 5 мас. % до 10 мас. % и с 15 мас. % до 25 мас. % приводит к снижению TOF (Таблица 4.1, ср. поз. 10 и 11 и поз. 12–14), а также указывает на неэффективность использования образцов с высоким массовым содержанием металла.

В целом, соотнесение значений константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола на Pt/УНМ с содержанием платины 20–25 мас. % с удельной площадью поверхности образцов (Рисунок 4.4) показывает симбатную зависимость кинетической и каталитической характеристик от $S_{уд}$.

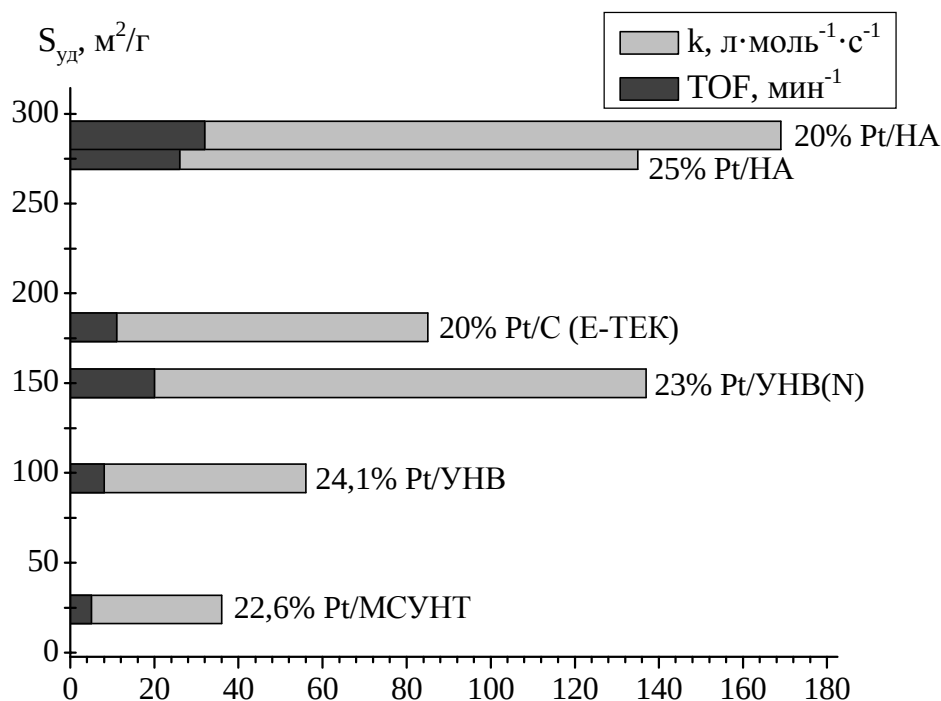


Рисунок 4.4. Влияние удельной поверхности катализатора на значения константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола на Pt/УНМ, содержащих 20–25 мас. % платины.

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 (Рисунок 4.5), что на катализаторах с размером металлочастиц 4–5 нм реакция протекает быстрее. В присутствии катализаторов с размером частиц платины

менее 3 нм и больше 6 нм константа скорости реакции значительно меньше. Наночастицы менее 3 нм имеют маленькую поверхность и объем, что снижает количество адсорбированного водорода. Кроме этого, при закреплении металла электронная плотность переходит с платины на носитель [305, 318–322], поэтому очень маленькие наночастицы (менее 4 нм) обладают высокой электродефицитностью и прочно связывают адсорбирующийся субстрат, а наночастицы с большим размером (более 5 нм) менее электродефицитны, и адсорбция субстрата на них протекает хуже. 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. Поскольку TOF рассчитывается на единицу моль металла в образце, Pt/УНМ с одинаковым размером частиц платины имеют близкие значения активности.

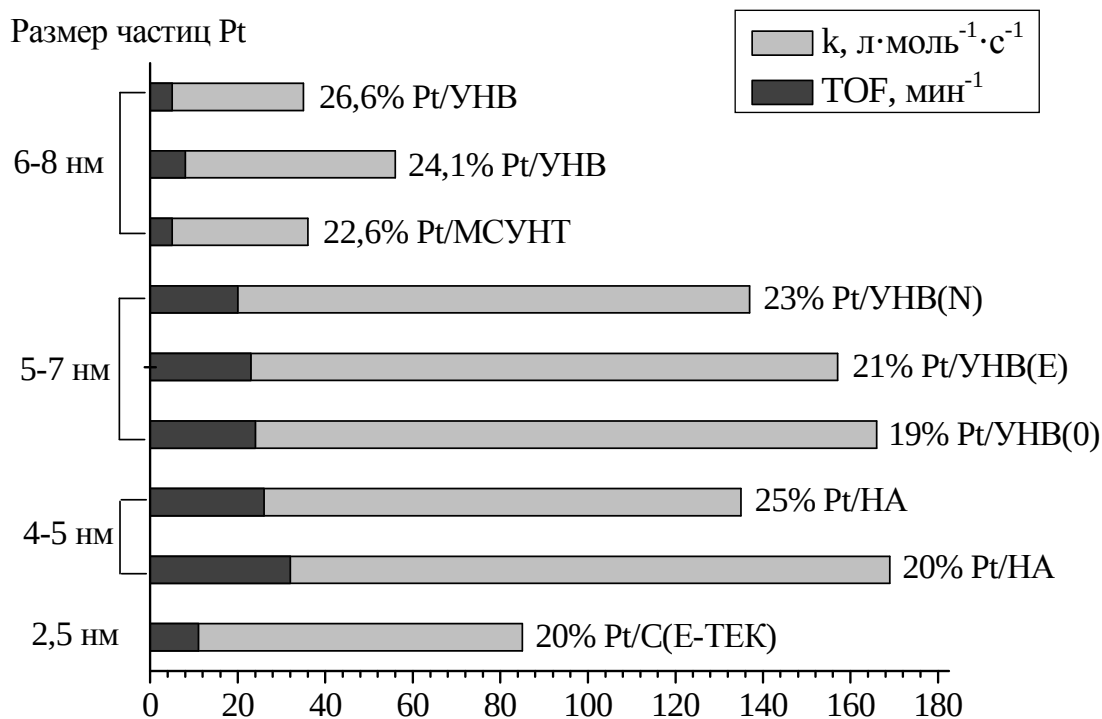


Рисунок 4.5. Влияние размера частиц платины на значения константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола на катализаторах Pt/УНМ.

Более высокая каталитическая активность платиновых образцов, закрепленных на нанодиаазах, по сравнению с образцами, закрепленными на УНТ и некоторых УНВ, может быть обусловлена и структурой углеродного наноматериала. УНТ и УНВ представляют аллотропную модификацию углерода 1D-типа (sp^2 -гибридизация атомов С) 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, а 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. На нанодиаазах – поликристаллах, образованных нанодиаазными зернами, формируемые при закреплении наночастицы металлов на их поверхности открыты, обеспечивая максимальную доступность активных центров для субстратов реакции.

Палладийсодержащие нанодиаазы превосходят по активности все исследуемые материалы (Таблица 4.1, поз. 16–22). Активность образцов Pd/НА с содержанием металла 10% и 15% выше платиносодержащих аналогов с тем же процентным содержанием металла в 7,2 и 2 раза соответственно, несмотря на меньшее значение удельной поверхности (Таблица 3.4). В целом, для Pd/НА с содержанием 1–15 мас. % палладия можно наблюдать симбатную зависимость кинетической и каталитической характеристик от удельной поверхности образцов (Рисунок 4.6).

Значения константы скорости реакции гидрирования нитробензола, протекающей в присутствии Pd/НА, превышают в 1,5–3 раза константу скорости гидрирования на Pd/С ($S_{уд} = 1140 \text{ м}^2/\text{г}$). С увеличением содержания палладия, закрепленного на нанодиаазах, скорость реакции возрастает, хотя и нелинейно (Рисунок 4.7), при этом активность образцов снижается (Таблица 4.1, поз. 16–22). Это, вероятно, обусловлено тем, что с увеличением содержания металла возрастает число его наночастиц. В результате увеличивается число металлоцентров, которые не задействованы в реакции, поскольку активны только поверхностные атомы.

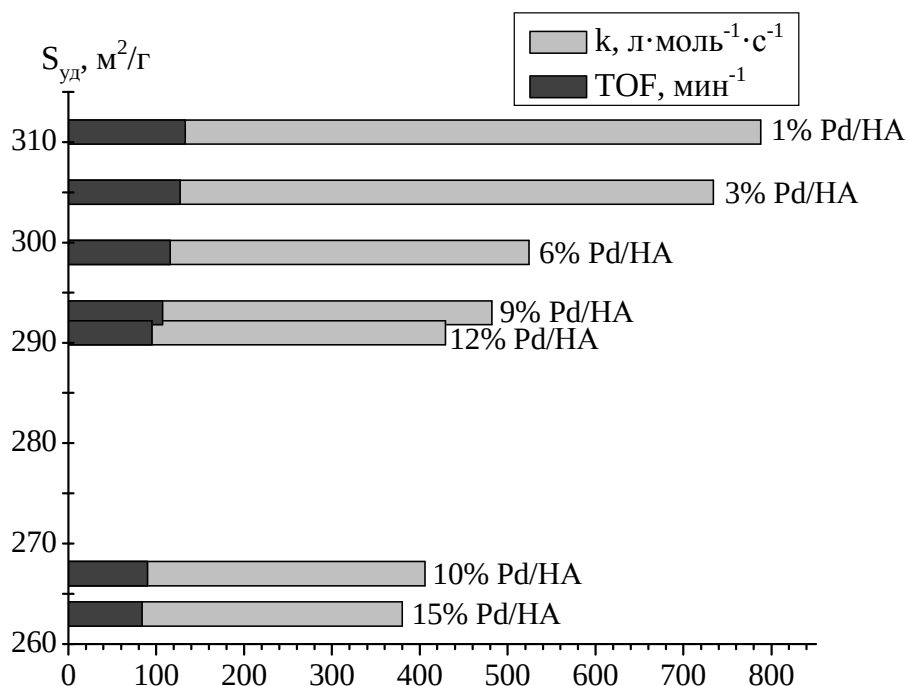


Рисунок 4.6. Влияние удельной поверхности катализаторов на значения константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола на Pd/HA, содержащих 1–15 мас. % палладия.

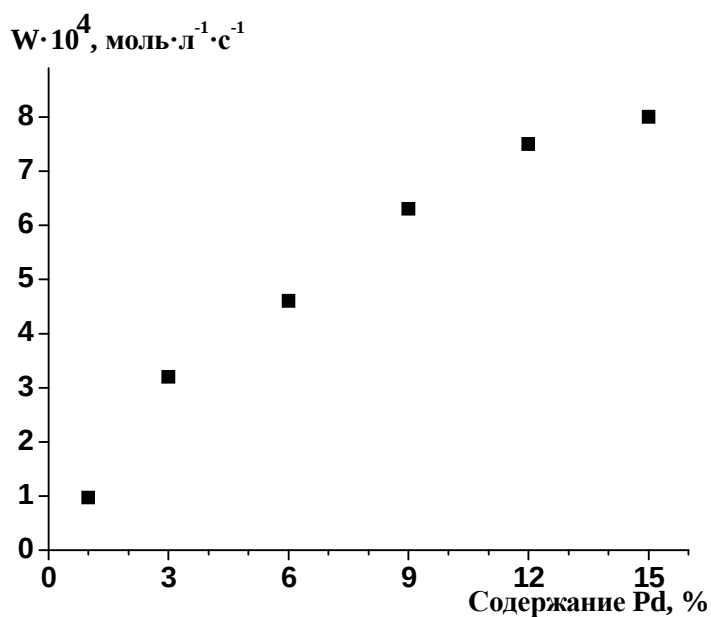


Рисунок 4.7. Зависимость скорости гидрирования нитробензола от содержания металла в катализаторах Pd/HA.

Среди палладиевых катализаторов на основе функционализированного аминами ГСМ (Таблица 4.1, поз. 23–26) наиболее активным оказался образец, полученный на основе ГСМ(ТЭТА), с более разветвленными алкильными

фрагментами, чем в ГСМ(ЭДА) и ГСМ(ДЭТА) что, по-видимому, способствует большему расстоянию между графеновыми слоями и большей доступности палладия для реагентов. Pd/ГСМ(ЭДА) в виде суспензии был активнее, чем его порошкообразный аналог (Таблица 4.1, ср. поз. 23 и 24). Полученный для сравнения палладиевый катализатор на основе активированного угля, функционализированного этилендиамином (1 мас. % Pd/С(ЭДА)) (раздел 2.2.7, Приложение 3) оказался в 3–4 раза более активным в гидрировании нитробензола, чем образцы 5 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА), 5 мас. % Pd/ГСМ(ДЭТА) и 5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА) и 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия).

ГСМ представляют собой аллотропную модификацию углерода 2D-типа (sp^2 -гибридизация атомов С), закрепление наночастиц металлов происходит на протяженных графеновых плоскостях с двух сторон, при этом активные центры палладия в межслоевом пространстве могут быть недоступны для субстратов реакции, поэтому Pd/ГСМ уступают по активности Pd/НА.

Исходя из массового содержания металлов, размера наночастиц и атомных радиусов металлов, нами было рассчитано возможное число наночастиц в катализаторах на основе наноалмазов по следующим формулам:

$$N_{\text{нч}} = \frac{n(\text{М}) \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{N_{\text{ат.}}} \quad (4.1)$$

$$N_{\text{ат.}} = \frac{V_{\text{нч}}}{V_{\text{ат.}}} = \frac{r_{\text{нч}}^3}{r_{\text{ат.}}^3} \quad (4.2)$$

где $N_{\text{нч}}$ – число наночастиц, $n(\text{М})$ – число моль металла, $N_{\text{ат.}}$ – число атомов металла, $V_{\text{нч}}$ – объем наночастицы металла (м^3), $V_{\text{ат.}}$ – объем атома металла (м^3), $r_{\text{нч}}$ – радиус наночастицы (м), $r_{\text{ат.}}$ – радиус атома металла (м).

Из Рисунка 4.8 видно, что с увеличением содержания металла число наночастиц линейно возрастает. В палладийсодержащих наноалмазах при одинаковом содержании и размере частиц металла число наночастиц больше в 1,7 раза, чем в платиновых аналогах, что также подтверждает большую каталитическую активность первых.

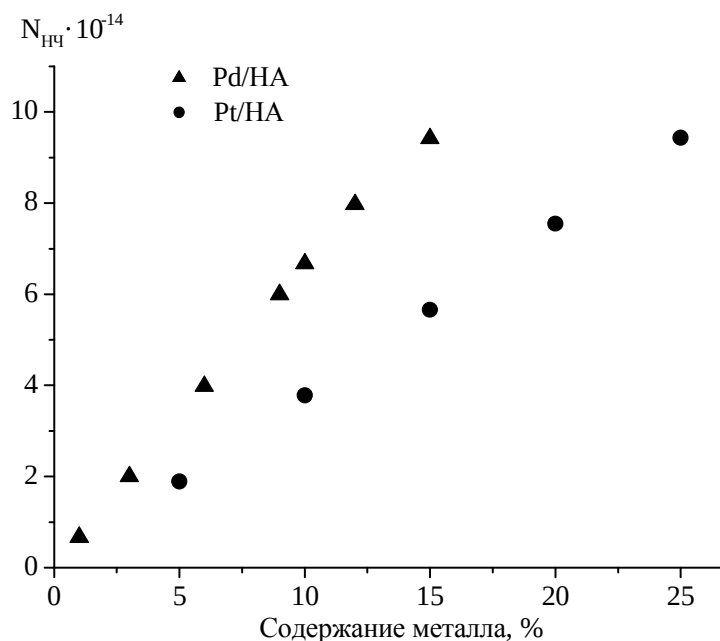


Рисунок 4.8. Зависимость рассчитанного числа наночастиц платины и палладия с их массовым содержанием в катализаторах на основе наноалмазов.

Таким образом, в модельной реакции восстановления нитробензола каталитическая активность платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов определяется структурой углеродного носителя и его удельной поверхностью, природой, размером и числом наночастиц металла.

4.1.2. Стабильность платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в гидрировании нитробензола

Для исследуемых платино- и палладийсодержащих УНМ нами была изучена стабильность в реакции гидрирования нитробензола в пяти последовательных циклах полного восстановления нитрогруппы без отделения катализатора от реакционной массы (Рисунки 4.9–4.12). До и после гидрирования исследуемые образцы анализировали физико-химическими методами (Приложение 2).

Для Pt/УНВ в третьем-четвертом циклах восстановления нитрогруппы наблюдается снижение скорости гидрирования на 11–20%, в случае Pt/УНВ(0) – почти на треть, в последующих циклах скорость остается постоянной в пределах погрешности эксперимента (Рисунок 4.9).

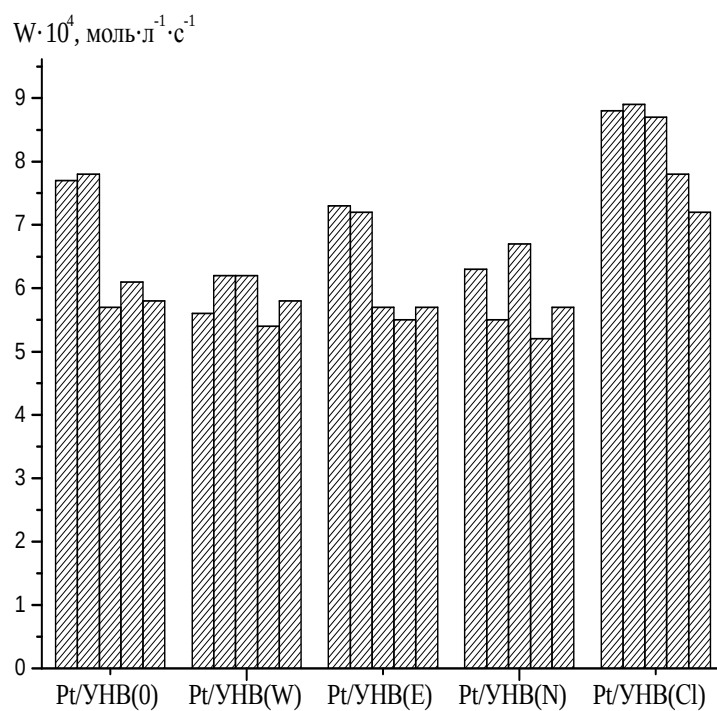


Рисунок 4.9. Стабильность Pt/UHB в гидрировании пяти порций нитробензола, проведенных последовательно. Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

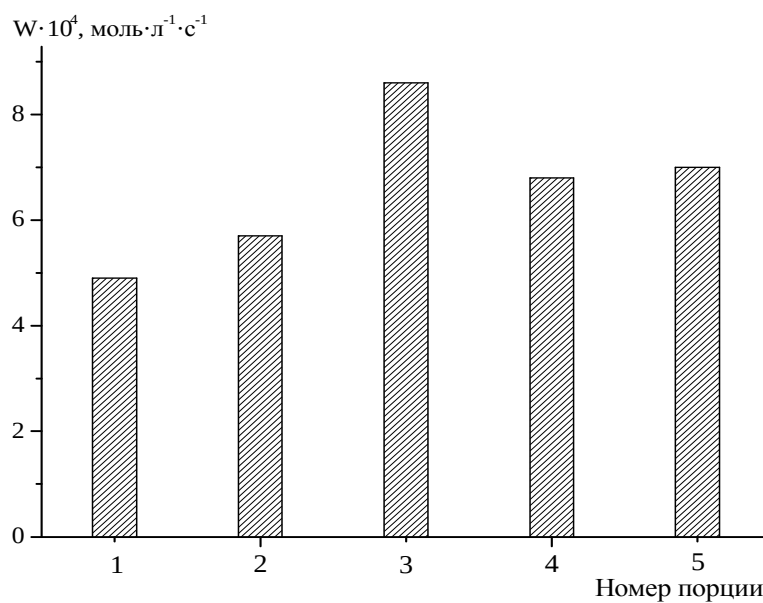


Рисунок 4.10. Стабильность 8,4 мас. % Pd/GCM(ЭДА) (суспензия) в гидрировании пяти порций нитробензола, проведенных последовательно. Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

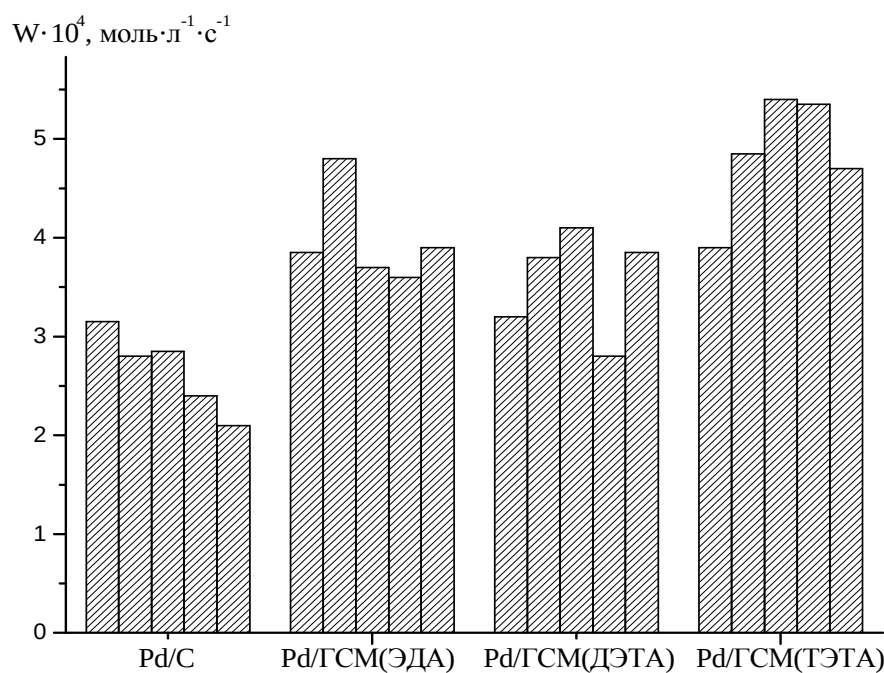


Рисунок 4.11. Стабильность 5 мас. % Pd/GCM и 1 мас. % Pd/C в гидрировании пяти порций нитробензола, проведенных последовательно. Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

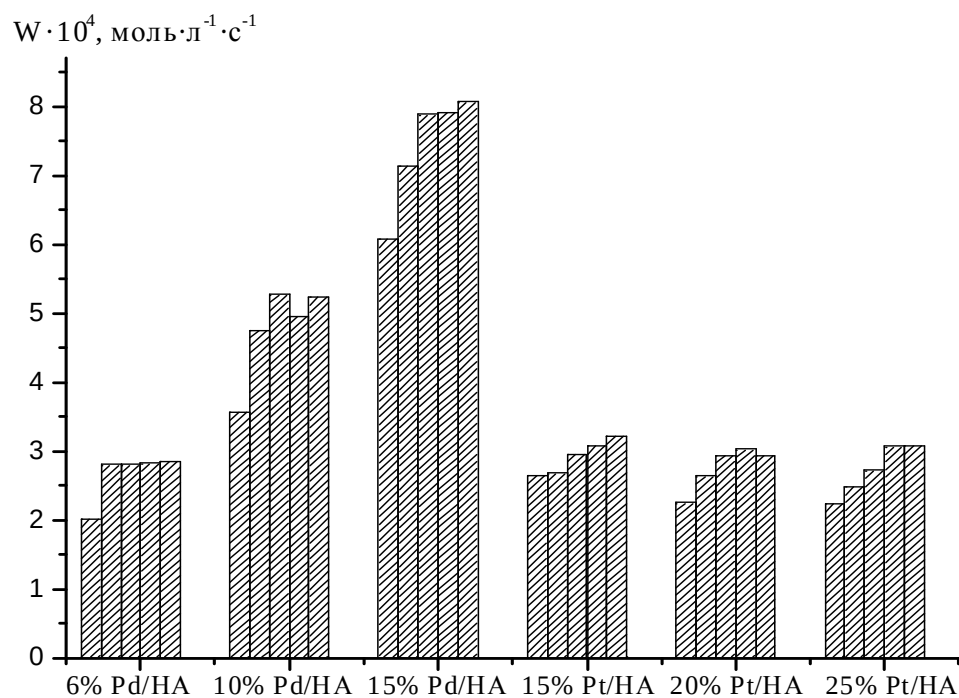


Рисунок 4.12. Стабильность Pt/HA и Pd/HA в гидрировании пяти порций нитробензола, проведенных последовательно. Условия реакции см. под Таблицей 4.1.

Для палладийсодержащих образцов на основе ГСМ, модифицированного аминами, можно отметить аналогичную тенденцию

(Рисунки 4.10, 4.11): начиная с третьего-четвертого цикла, скорость реакции гидрирования меняется незначительно в пределах погрешности эксперимента. Данными РФА подтверждена устойчивость частиц металла к агломерации после одного и пяти циклов гидрирования нитробензола для образца 5 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (Приложение 1, Рисунок 12-П1) и для 8,4 мас. %Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) (Приложение 1, Рисунок 11-П1).

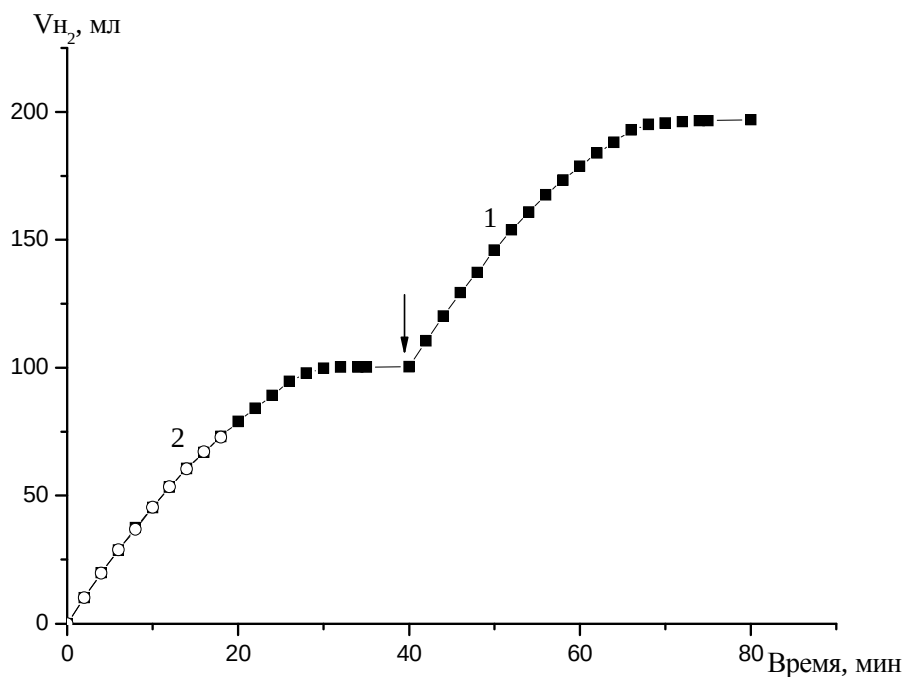


Рисунок 4.13. Кинетическая кривая поглощения водорода при гидрировании нитробензола в этаноле на 6% Pd/HA (1 – общая кривая, 2 – вторая порция). Момент введения новой порции субстрата показан стрелкой.

В случае Pt/HA и Pd/HA при добавлении очередной порции нитробензола скорость реакции гидрирования либо не изменяется (Рисунок 4.12, Рисунок 4.13), либо наблюдается «разработка» катализаторов: с каждой последующей порцией субстрата скорость реакции возрастает, что указывает на достаточное количество для водорода и субстрата активных металлоцентров на поверхности HA и их устойчивость к продуктам гидрирования. Сказанное выше подтверждается данными РФЭС для Pd/HA (Рисунок 4.14, Приложение, Рисунки 13–15-П1), согласно которым после

окончания реакции весь палладий, закреплен на носителе в форме Pd^0 , которая отвечает за процесс активации водорода. Таким образом, катализатор Pd/HA остается активным, и может использоваться в гидрировании многократно. В то же время на традиционно используемом катализаторе 1 мас. % Pd/C скорость снижается с каждой следующей порцией нитробензола (Рисунок 4.11).

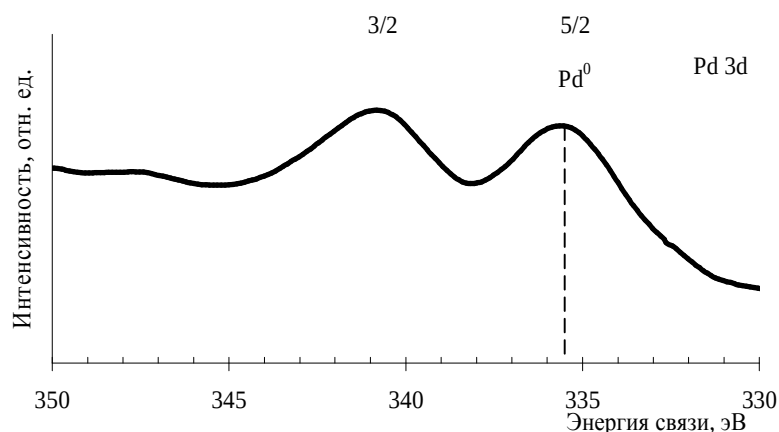


Рисунок 4.14. $\text{Pd}3d$ -фотоэлектронные спектры образца Pd/HA после окончания реакции гидрирования нитробензола.

Таблица 4.2

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
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.

Определены активационные параметры гидрогенизации нитробензола на металлсодержащих УНМ (Таблица 4.2). Энтропия активации реакции для Pd/HA ниже, чем для 1 мас. % Pd/C, что может свидетельствовать о более упорядоченной структуре активных металлоцентров на поверхности HA. Значения активационных параметров реакции в присутствии палладийсодержащих образцов ниже по сравнению с платиносодержащими аналогами, что указывает на более легкое протекание реакции на Pd/HA. Из Таблицы 4.2 видно, что 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/HA и Pd/HA, 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. Определенные нами активационные параметры реакции гидрирования нитробензола в присутствии ряда Pd/HA и Pt/HA (Таблица 4.2) указывают на протекание процесса в кинетической области, для которой значения энергии активации находятся в интервале 10–150 кДж/моль.

Отделенные от реакционной массы и отмытые в этаноле и дистиллированной воде катализаторы могут быть регенерированы в токе водорода в присутствии тетрагидробората натрия для дальнейшего использования в реакциях гидрогенизации ненасыщенных органических соединений.

Таким образом, платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы оказались стабильными в пяти последовательных циклах восстановления нитробензола, что подтверждается активационными параметрами реакции, а также физико-химическими методами анализа: устойчивость активной формы палладия и отсутствие процессов укрупнения

частиц металлов, обеспечивающие полное протекание процесса с образованием конечного продукта – анилина.

4.2. Жидкофазное гидрирование замещенных ароматических нитросоединений

4.2.1. Гидрирование *para*-замещенных нитроаренов

Исследование каталитической активности 1 мас. % Pd/НА проведено в гидрировании *para*-замещенных аналогов нитробензола: 4-нитроанилина, 4-нитрофенола, 4-нитробензойной кислоты. Полученные результаты сопоставлены с каталитической активностью классического катализатора 1 мас. % Pd/C. Образцы 1 мас. % Pd/НА и 1 мас. % Pd/C были получены по методике, описанной в разделе 2.2.6. По данным ГЖХ наблюдалось полное восстановление нитрогруппы *para*-замещенных нитроаренов.

При использовании образца 1 мас. % Pd/НА константа скорости реакции гидрирования нитроаренов возрастает в 1,4–3,1 раз по сравнению с 1 мас. % Pd/C (Таблица 4.3). Во столько же раз палладийсодержащие наноалмазы превосходят по активности аналог на основе активированного угля. По-видимому, нитрогруппа стерически более доступна для активных металлоцентров Pd/НА, чем Pd/C, что может быть связано со строго упорядоченной структурой НА по сравнению с активированным углем, а также с размерами частиц палладия. В случае Pd/C частицы палладия могут попасть в имеющиеся в носителе поры и остаться не активированными и недоступными для молекул реагентов. Доля такого невосстановившегося палладия, согласно данным РФЭС, составляет 7–9%.

Из Таблицы 4.3 видно, что введение заместителей в бензольное кольцо нитроаренов приводит к снижению константы скорости реакции, по-видимому, создавая стерические ограничения при ориентации субстрата на активных центрах. При этом кинетические характеристики реакций гидрирования по-разному изменяются в рядах исследуемых субстратов в

зависимости от используемого катализатора. В случае 1 мас. % Pd/HA константа скорости уменьшается в ряду: нитробензол > 4-нитроанилин > 4-нитрофенол > 4-нитробензойная кислота. Для катализатора 1 мас. % Pd/C ряд уменьшения константы скорости имеет вид: нитробензол > 4-нитрофенол > 4-нитроанилин > 4-нитробензойная кислота. Это различие обусловлено наличием на поверхности активированного угля закрепленных частиц металла различной природы и геометрии.

Таблица 4.3

Кинетические характеристики реакции гидрирования нитроаренов на катализаторах 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 кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

Донорные заместители (-NH₂, -OH) в *пара*-положении снижают константу скорости реакции гидрирования на Pd/HA в 1,5–2,4 раза по сравнению с нитробензолом. Наличие акцепторного заместителя (-COOH) в нитросоединении приводит к уменьшению константы скорости реакции почти в 3 раза. В случае Pd/C константа скорости реакции с участием 4-нитробензойной кислоты снижается вдвое по сравнению с константой скорости гидрирования нитробензола. Вероятно, присутствие заместителя в бензольном кольце затрудняет координацию субстрата на активном центре катализатора.

Рисунок 4.15 показывает, что чувствительность реакции, протекающей на образце 1 мас. % Pd/HA к изменению строения молекул субстрата существенно выше, чем реакции на 1 мас. % Pd/C.

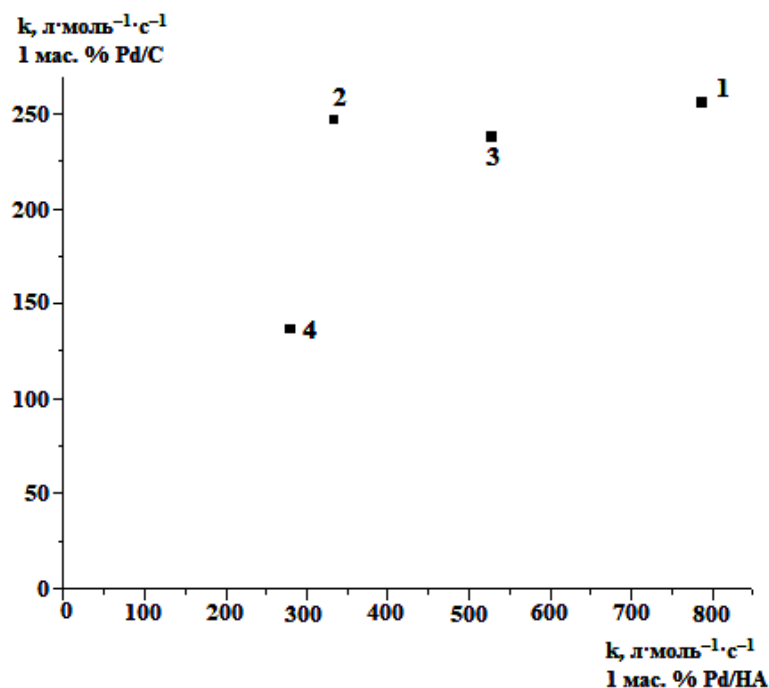


Рисунок 4.15. Соотнесение констант скорости реакции гидрирования нитроаренов на 1 мас. % Pd/C и на 1 мас. % Pd/HA: 1 – нитробензол, 2 – 4-нитроанилин, 3 – 4-нитрофенол, 4 – 4-нитробензойная кислота.

Таким образом, образец Pd/HA демонстрирует высокую активность в гидрировании *para*-замещенных ароматических нитросоединений в мягких условиях проведения реакции с образованием соответствующих аминов, обусловленную однородностью активных центров палладия и их доступностью для субстратов. Константа скорости реакции зависит от структуры гидрируемого нитроарена, а именно от природы заместителя в бензольном кольце.

4.2.2. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности нитроаренов в гидрировании

Изучение влияния заместителя в бензольном кольце на скорость гидрирования нитрогруппы выполнено нами с применением компьютерного моделирования нитроаренов. Опираясь на литературные данные по исследованию реакционной способности [399, 400] нитросоединений в гетерогенно-каталитическом гидрировании [161, 168, 401–403] в рамках подхода, известного как «количественное соотношение структура –

свойство» (Quantitative Structure – Property Relationship, QSPR), в качестве квантово-химических дескрипторов нитросоединений мы выбрали геометрические, орбитальные и зарядовые характеристики рассматриваемых соединений, которые рассчитывались нами с учетом влияния растворителя [404–406].

В Таблице 4.4 представлены результаты выполненных квантово-химических расчетов молекул нитроаренов. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний здесь и далее проводились в рамках теории функционала электронной плотности в приближении B3LYP и использованием корреляционно-согласованного валентно-трехэкспонентного базиса cc-pVTZ, учитывающего корреляции внутри остоной оболочки и между электронами остова и валентными электронами. Расчеты молекул с учетом влияния неспецифической сольватации выполнены в рамках континуальной модели растворителя РСМ в среде этанола (диэлектрическая проницаемость среды 24,852).

Введение заместителей I рода (ОН- и NH₂-групп) в бензольное кольцо нитроаренов приводит к повышению энергетических уровней ВЗМО и НСМО, наличие карбоксильной группы наоборот, понижает E_{ВЗМО} и E_{НСМО}. Учет растворителя приводит к тому, что уровень энергий ВЗМО повышается, а уровень энергий НСМО понижается, что способствует адсорбции и активации нитросоединения на активных центрах палладия. При этом согласно литературным данным [161, 407], нитросоединения, являясь акцепторами электронов, образуют сильно поляризованные или ионные связи, которые создают на поверхности положительный заряд.

Дипольный момент возрастает в ряду:

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

Чем больше дипольный момент в газовой фазе, тем выше он в среде этанола, т. е. молекула сильнее дополнительно поляризуется.

Таблица 4.4

Энергетические, геометрические и электронные характеристики нитросоединений в газовой фазе и в этаноле

Характеристики	Молекула							
	нитробензол		4-нитроанилин		4-нитрофенол		4-нитробензойная кислота	
Среда	газовая фаза	этанол	газовая фаза	этанол	газовая фаза	этанол	газовая фаза	этанол
$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	−7,86	−7,68	−6,50	−6,27	−7,19	−7,03	−8,13	−7,91
$E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$	−2,67	−2,81	−2,19	−2,43	−2,46	−2,64	−3,16	−3,16
μ, D	4,53	5,81	7,14	10,29	5,29	7,04	3,54	4,45
$l(\text{C}-\text{N}), \text{\AA}$	1,48	1,47	1,46	1,44	1,47	1,46	1,41	1,48
$l(\text{N}-\text{O}), \text{\AA}$	1,22	1,22	1,23	1,23	1,22	1,23	1,22	1,22
$\angle \text{ONC}_{\text{Ar}}, ^\circ$	117,65	118,16	117,91	118,67	117,77	118,36	117,52	117,95
$\angle \text{ONO}, ^\circ$	124,71	123,68	124,18	122,66	124,47	123,25	124,98	124,09
$\angle \text{ONC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}, ^\circ$	0,03	0,01	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
$q(\text{O1}), \text{a.e.з.}$	−0,375	−0,399	−0,393	−0,436	−0,385	−0,415	−0,367	−0,389
$q(\text{O2}), \text{a.e.з.}$	−0,375	−0,399	−0,393	−0,436	−0,383	−0,414	−0,368	−0,389
$q(\text{N}), \text{a.e.з.}$	0,522	0,529	0,520	0,520	0,522	0,527	0,520	0,529
$\Sigma q(\text{NO}_2), \text{a.e.з.}$	−0,228	−0,269	−0,266	−0,352	−0,246	−0,302	−0,215	−0,249
$E_{\text{C}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	—	−17,72	—	−33,93	—	−28,71	—	−26,75

Геометрические параметры нитрогруппы: длины связей C–N и N–O, валентные углы ONC, ONO и торсионный угол $\text{ONC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}$ в ряду изученных нитроаренов изменяются мало, даже в присутствии растворителя (Таблица 4.4). Поскольку заместители находятся в *пара*-положении относительно группы $-\text{NO}_2$ и не оказывают на нее существенного влияния, она расположена всегда строго в плоскости бензольного кольца. Кроме нитрогруппы, в плоскости бензольного кольца располагаются гидроксогруппа в 4-нитрофеноле и карбоксильная группа в 4-нитробензойной кислоте, для которых соответствующие торсионные углы $\angle\text{HOC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}$ и $\angle\text{OCC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}$ равны 0° . Аминогруппа в 4-нитроанилине имеет пирамидальное строение, поэтому выходит из плоскости бензольного кольца ($\angle\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}} = 19,3^\circ$).

Наличие заместителя оказывает влияние на значения суммарных зарядов на нитрогруппах нитросоединений, наибольший вклад в которые вносят отрицательные заряды на атомах кислорода. Присутствие в ароматическом кольце гидроксильной и аминогруппы в молекулах 4-нитрофенола и 4-нитроанилина соответственно приводит к увеличению отрицательного заряда на атомах кислорода нитрогруппы. В среде растворителя заряд на атомах кислорода также становится более отрицательным, при этом заряд на атоме азота нитрогруппы практически не меняется. Значение суммарного заряда на нитрогруппе возрастает в том же ряду, что и значения дипольного момента:

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

Однако самая высокая скорость гидрирования в ряду исследуемых нитроаренов наблюдается у нитробензола. По-видимому, кроме зарядовой составляющей вклад в скорость реакции вносит взаимодействие субстрата с растворителем. Полную энергию молекулы в растворителе ($E_{\text{полн.}}$) можно представить как сумму двух отдельных вкладов [408]:

$$E_{\text{полн.}} = E_{\text{M}} + E_{\text{C}} \quad (4.3),$$

где E_M – энергия изолированной молекулы, т. е. в вакууме; E_C – энергия сольватации.

Сопоставляя значения энергии сольватации рассматриваемых нитроаренов можно отметить, что у нитробензола E_C меньше ($E_C = -17,72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), чем у его замещенных аналогов, в которых имеются полярные функциональные группы, обеспечивающие более прочное связывание с полярным растворителем. Более сильное взаимодействие субстрата с растворителем затрудняет его адсорбцию на поверхности катализатора. В результате снижается скорость реакции.

4.2.3. Жидкофазное гидрирование 5-нитросалициловой кислоты

В качестве еще одного субстрата для каталитического гидрирования, нами была использована 5-нитросалициловая кислота. Выбор обусловлен тем, что реакция гидрирования 5-нитросалициловой кислоты представляет практический интерес и может быть использована для получения 5-аминосалициловой кислоты (Схема 4.1), применяемой в медицине в качестве противовоспалительного кишечного средства [409, 410], известного как «месалазин». Несмотря на существование ряда известных способов получения 5-аминосалициловой кислоты [410–415], методы ее синтеза до сих пор совершенствуются с целью получения продукта с приемлемым выходом и фармакопейной чистотой.

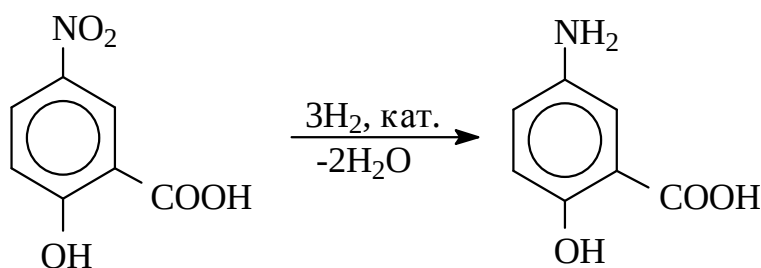


Схема 4.1. Реакция гидрирования 5-нитросалициловой кислоты.

Из Таблицы 4.5 видно, что катализатор 3 мас. % Pd/HA в гидрогенизации 5-нитросалициловой кислоты в 2 раза активнее, 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.

Таблица 4.5

**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. Таблицы 4.5 и 4.3). По-видимому, это связано с наличием заместителей в бензольном кольце нитроаренов по сравнению с нитробензолом, 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 субстратов на поверхности каталитически активных центров, снижая скорость реакции. Вместе с тем, активность 3 мас. % Pd/HA в гидрогенизации 5-нитросалициловой кислоты, превышающая таковую у 1 мас. % Pd/C, вкупе с довольно неплохой стабильностью первого (см. Таблицу 4.2), позволяет

рассматривать 3 мас. % Pd/HA как потенциально применимый на практике катализатор для получения 5-аминосалициловой кислоты.

4.3. Жидкофазное гидрирование нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов

Фталоцианины, несмотря на длительное время их изучения (впервые получены в 1907 г.), и сегодня вызывают огромный интерес у исследователей, во-первых, разнообразием получаемых структур с разным набором заместителей, их количеством и местоположением и образованием комплексов с различными металлами, во-вторых, спектром проявляемых свойств и применением во многих областях науки и техники: в качестве красителей [416], молекулярных полупроводников [417–419] и фотосенсибилизаторов [420–423], катализаторов [416, 421, 424], жидкокристаллических материалов [416, 425] и др. [416, 421, 426, 427].

Существует несколько способов синтеза аминозамещенных фталоцианинов путем восстановления соответствующих нитрозамещенных аналогов сульфидом натрия в диметилсульфоксиде [428], смесью двуххлористого олова и концентрированной соляной кислоты в метанольном растворе [429]. Последний способ, сначала казался неудачным, поскольку выход конечного продукта составил 73% от теоретического, что связано с разрушением исходного и конечного веществ до смол под действием соляной кислоты, а также гидролитическим замещением аминогруппы на гидроксигруппу в сильно кислой среде. Однако, сложившаяся ситуация была исправлена использованием в качестве катализатора гидразингидрата в 3-5-кратном избытке по отношению к нитрозамещенному фталоцианину в смеси метанола с бензолом (30 : 70). Выход продукта в этих условиях составил 97% от теоретического.

Катализаторы 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C были использованы нами для восстановления нитрогруппы в комплексах: тетра-(4-*трет*-бутил-5-

нитро)фталоцианине кобальта и тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианине никеля (Рисунок 4.16) путем жидкофазного гидрирования молекулярным водородом в мягких условиях (растворитель – этанол, 45 °С, 0,1 МПа) (Таблица 4.6). В указанных условиях происходит одновременное восстановление всех нитрогрупп субстрата, а другие связи не восстанавливаются. В присутствии катализатора 1 мас. % Pd/HA константа скорости гидрирования тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина кобальта немного превышает константу скорости реакции на 1 мас. % Pd/C, что, возможно, связано с размером молекулы комплекса и расположением нитрогрупп. Вероятно, по этой же причине значения константы скорости и ТОФ реакции восстановления тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина кобальта на обоих катализаторах ниже, чем в реакции гидрирования нитробензола (ср. Таблицу 4.6 и Таблицу 4.1, п. 16 и п. 27). В случае гидрирования тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина никеля константа скорости реакции выше, чем комплекса с кобальтом, что, по-видимому, связано с природой комплексообразующего металла. Строение продуктов восстановления подтверждено данными масс-спектрологии (m/z 855 $[M]^+$, Приложение 4, Рисунок 1-П4) и УФ-спектрологии (Приложение 4, Рисунок 2-П4).

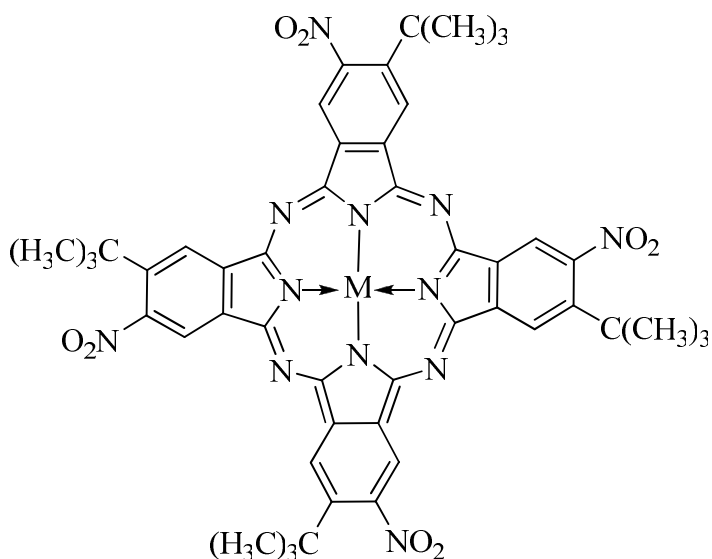


Рисунок 4.16. Строение комплексов тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина с металлами, где М – Co, Ni.

**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.

С применением квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/6-31G(d)) структур фталоцианиновых комплексов показано [430], что комплексообразование никеля с тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианином и тетра-(4-*трет*-бутил-5-амино)фталоцианином осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия между донорной гибридной орбиталью атома азота $hsp^{2,19}(N)$ и $hsp^{2,17}(N)$ фталоцианинов, соответственно и акцепторными $3d_{x^2-y^2}$ - и 4s-орбиталями никеля, что приводит к стабилизации плоской структуры координационного центра NiN₄ (Приложение 4, Таблицы 1-П4–3-П4, Рисунки 3-П4–5-П4).

Палладийсодержащие катализаторы на основе наноалмазов (1 мас. % Pd/HA) и активированного угля, модифицированного этилендиамином (1 мас. % Pd/C(ЭДА)), были применены нами в гидрировании 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфина (Рисунок 4.17), проводившемся в мягких условиях (растворитель – этанол, 45 °С, 0,1 МПа) (Таблица 4.7). Более высокие значения константы скорости реакции наблюдаются в случае 1 мас. % Pd/HA, активность которого превосходит в 3,5 раза образец 1 мас. % Pd/C(ЭДА). Значения константы скорости реакции и TOF сопоставимы со значениями в реакции гидрирования тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианине кобальта в присутствии 1 мас. % Pd/HA (ср. Таблицу 4.7 и

Таблицу 4.6) и ниже, чем в гидрировании нитробензола (ср. Таблицу 4.7 и Таблицу 4.1, п. 16 и п. 28), что, по-видимому, обусловлено более сложным строением молекулы.

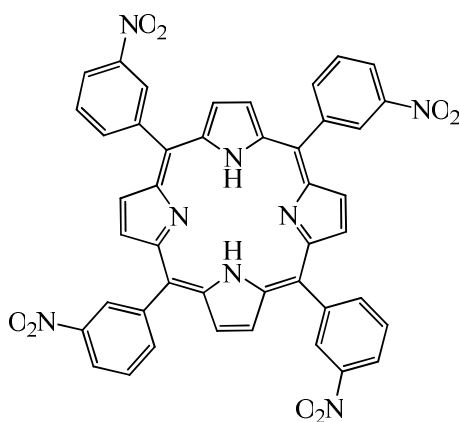


Рисунок 4.17. Структура молекулы 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфина.

Таблица 4.7

**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, платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы могут использоваться в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов, с их помощью можно получать аминопериодические соединения и их комплексов.

4.4. Заключение к Главе 4

Каталитические свойства платино- и палладийсодержащих УНМ изучены в реакции жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений в одной экспериментальной установке в мягких условиях. Все исследуемые образцы проявили в данной реакции высокую

каталитическую активность, превосходящую активность коммерческого катализатора (Pt/C (Е-ТЕК)) и традиционного катализатора (Pd/C).

Природа углеродного носителя определяет его структуру и удельную площадь поверхности, что способствует максимальной доступности закрепляемых на нем наночастиц металла и соответственно большей каталитической активности. В отличие от активированного угля, обладающего большим количеством пор, в которых формируются частицы металла и остаются недоступными для участников гидрогенизации, для структурно упорядоченных углеродных наноматериалов, наоборот, характерно закрепление наночастиц платины и палладия на их поверхности. Чем больше удельная поверхность образцов и чем меньше размер частиц металла, тем выше каталитическая активность металлсодержащих УНМ. Наиболее каталитически активными оказались образцы на наноалмазах – поликристаллах, на которых частицы металлов закрепляются в точечных дефектах, обеспечивая максимальный доступ субстратам к активным центрам. При этом катализаторы с высоким содержанием металла менее эффективны по сравнению с образцами с небольшим содержанием платины или палладия.

Исследуемые образцы платино- и палладийсодержащих УНМ показали высокую стабильность в реакции гидрирования нитробензола. Сохранение высокой активности на протяжении нескольких последовательных циклов гидрирования субстрата обусловлено прочностью связывания платины и палладия с разнообразными функциональными группами носителя, особенно с азотсодержащими, и отсутствием их вымывания с поверхности, что подтверждено физико-химическими методами анализа.

Более высокая каталитическая активность, проявленная палладийсодержащими образцами, по сравнению с платиновыми аналогами может быть объяснена более прочным связыванием водорода при адсорбции на поверхности платины, чем при адсорбции на поверхности палладия

(см. раздел 1.6), тем самым, затрудняющим взаимодействие с органическими соединениями в реакциях гидрогенизации.

На основании результатов квантово-химических расчетов модельных субстратов можно отметить, что на скорость реакции гидрирования ароматических нитросоединений оказывают влияние сольватационный фактор и стерический фактор, обусловленный природой и строением заместителей в бензольном кольце; последний может проявляться при ориентировании молекулы субстрата на катализаторе в процессе адсорбции и при взаимодействии субстрата с активированным водородом на активных центрах катализатора. С учетом литературных [161, 171, 173, 322, 347–349] и экспериментальных данных процесс каталитической гидрогенизации ароматических нитросоединений может протекать по схеме, представленной на Рисунке 4.18.

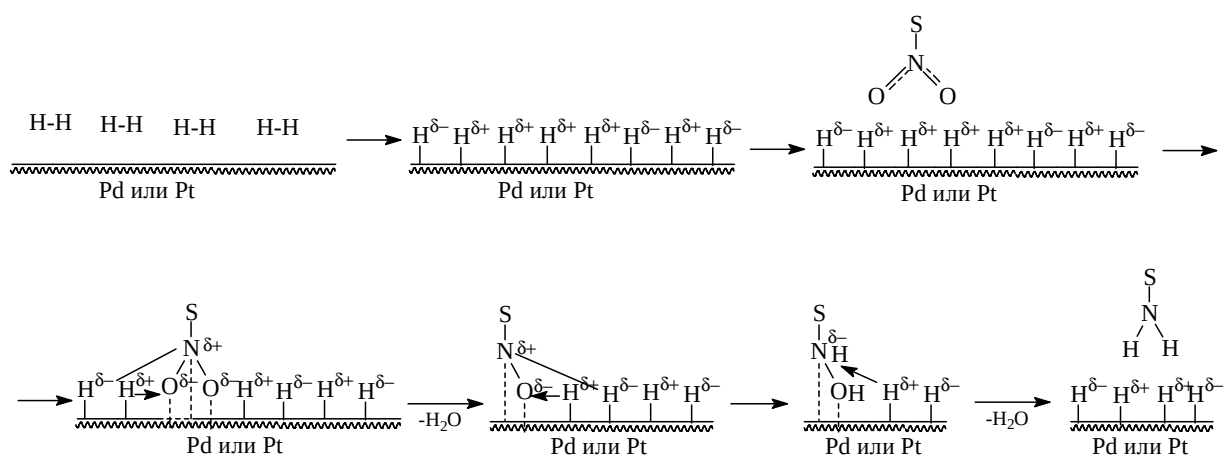


Рисунок 4.18. Схема реакции гидрирования нитроаренов на платино- и палладийсодержащих катализаторах.

Когда данная диссертация находилась в стадии завершения была опубликована диссертационная работа Мироненко Р.М. [431], которая посвящена развитию научных основ синтеза палладиевых катализаторов с использованием наноглобулярного углерода (Pd/НГУ) в качестве носителя и выяснению специфических закономерностей их функционирования в практически значимых реакциях селективного гидрирования органических соединений: этил-4-нитробензоата и ряда нитросоединений, бензальдегида,

фурфурола, а также различных О-, S-, N-виниловых производных. Исследованные образцы Pd/НГУ с невысоким содержанием палладия 1–2 мас. % проявляют высокие активность и селективность по сравнению с традиционными катализаторами на основе активного угля в результате практически полного отсутствия в частицах носителя микропор. Данные по гидрированию ароматических нитросоединений на 1% Pd/НГУ, взятые из работы Мироненко Р.М., сопоставлены с результатами восстановления нитроаренов на катализаторе 1% Pd/НА, полученными в нашей работе, в Таблице 4.8. Можно видеть, что катализатор 1% Pd/НА проявляет большую, чем 1% Pd/НГУ активность, в гидрировании 4-нитроанилина и 4-нитрофенола, но уступает в гидрировании нитробензола. Кроме этого, в качестве преимущества катализатора 1% Pd/НА перед 1% Pd/НГУ можно отметить более мягкие условия применения первого.

Таблица 4.8

Каталитическое гидрирование нитросоединений

Субстрат	1 мас. % Pd/НГУ ¹			1 мас. % Pd/НА ²		
	W·10 ⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	W·10 ⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
Нитробензол	3,4	1156	217	7,1	788	133
4-Нитроанилин	1,0	323	61	4,7	529	88
4-Нитрофенол	0,2	75	14	3,0	334	57

¹Условия реакции [431]: 1 г субстрата, 100 мл этанола, 100 мг кат., 50 °С, 0,5 МПа, 1 час.

²Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

Таким образом, в данной главе 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. Представленные результаты, имеющие научную и практическую значимость, отмечены в статье [432]. Образец 4,8–5 вес. % Pd/ГСМ(ЭДА) защищен патентом РФ как катализатор гидрирования ненасыщенных органических соединений (Приложение 5) [433].

Глава 5. ГИДРОДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ [434–439]

5.1. Гидродегалогенирование галогенаренов

5.1.1. Гидродегалогенирование моногалогенбензолов

Реакция гидродегалогенирования является частным случаем реакции гидрогенизации и одним из перспективных методов утилизации галогенсодержащих органических соединений, таких как пестициды, отработанные трансформаторные масла и пр. Важное преимущество ГД – возможность использования хлорорганических отходов для получения ценных продуктов, что отвечает задачам ресурсосбережения и способствует значительному снижению энергозатрат. Для проведения ГД разрабатываются в основном палладиевые катализаторы, что показал анализ литературы (раздел 1.5.3). При изучении каталитической активности платино-, родий- и палладийсодержащих наноалмазов с массовым содержанием металла 1% в реакции гидродегалогенирования хлорбензола установлено, что Pt/НА и Rh/НА менее активны, чем Pd/НА (Рисунок 5.1).

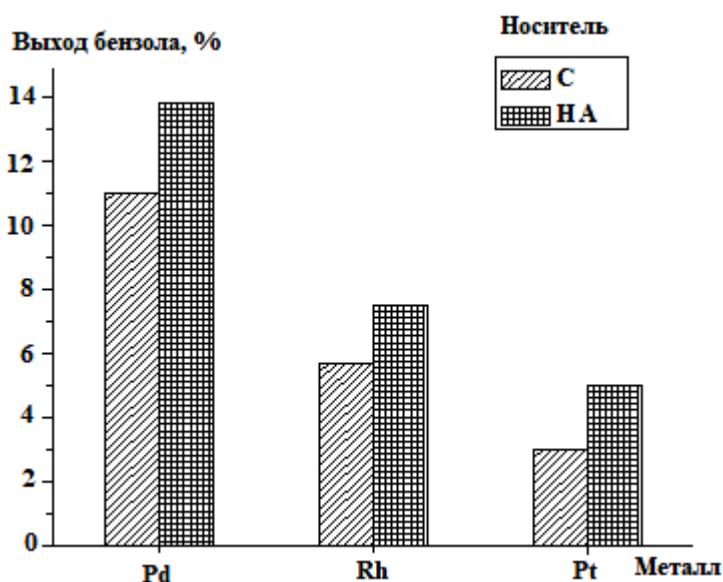
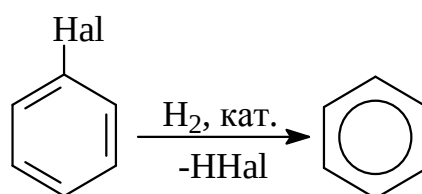


Рисунок 5.1. Выход бензола в реакции гидродегалогенирования хлорбензола на разных катализаторах. Условия реакции: 1 ммоль хлорбензола, 10 мл растворителя, 30 мг кат., 10 мг NaBH_4 , 45 °C, 0,1 МПа; время реакции 2 ч.

Аналогичная ситуация наблюдается и для катализаторов с активированным углем в качестве носителя. Выход бензола снижается в ряду металлов $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt}$ в 3,6 раза для образцов на основе НА и в 2,8 раза для катализаторов на активированном угле. При этом выход продукта реакции при использовании катализаторов, закрепленных на НА, в 1,3–1,5 раза выше по сравнению с катализаторами на активированном угле. На основании этих результатов можно заключить, что дальнейшее изучение каталитических систем на основе родия и платины в реакции ГД в мягких условиях нецелесообразно.

Палладийсодержащие УНМ с разным массовым содержанием металла были изучены в жидкофазном гидродегалогенировании хлорбензола, бромбензола и йодбензола (Схема 5.1). Полученные результаты исследования кинетики реакций и активности в них палладийсодержащих УНМ сопоставлены с результатами аналогичных исследований реакций, проводимых в таких же условиях на катализаторах Pd/C . В качестве растворителя для проведения реакций был выбран этанол, т.к. в нем гидродегалогенирование моногалогенбензолов идет с максимальными скоростями (Таблица 5.1). Для анализа продуктов реакции использовался метод ГЖХ.



где Hal – Cl, Br, I.

Схема 5.1. Реакции гидродегалогенирования моногалогенбензолов.

Было установлено, что все исследуемые образцы Pd/УНМ каталитически активны в реакции ГД (Таблица 5.2). В ряду катализаторов Pd/НА , использовавшихся для ГД хлорбензола, с увеличением содержания палладия с 0,5 до 2 мас. % константа скорости реакции и активность образцов снижается, тогда как выход бензола возрастает. Образцы Pd/НА

с 1 и 6 мас. % металла имеют близкие константы скорости реакции и TOF, у 5 мас. % Pd/ГСМ(ДЭТА) и 5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА) указанные кинетические характеристики практически совпадают, то есть природа аминирующего агента в составе носителя не влияет на каталитические свойства образца. Катализаторы на основе активированного угля показали снижение значений k и TOF с увеличением содержания палладия в ГД хлорбензола и бромбензола. В случае ГД йодбензола зависимость обратная. В ГД бромбензола и йодбензола константа скорости реакции и TOF возрастают с увеличением содержания палладия в образцах Pd/HA.

Таблица 5.1

**Каталитическое гидродегалогенирование моногалогенбензолов
в разных растворителях**

Субстрат	Растворитель	$W \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
Хлорбензол	Этанол	6,4
	2-Пропанол	0,8
	Циклогексанол	1,5
	Гексан	0
	Бензол	0
Бромбензол	Этанол	2,6
	2-Пропанол	1,1
	Циклогексанол	3,7
Йодбензол	Этанол	0,02
	2-Пропанол	0,01
	Циклогексанол	0,01

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 15 мл растворителя, 30 мг кат. 0,5 мас. % Pd/C, 10 мг NaBH₄, 45 °C, 0,1 МПа.

Для образца 6 мас. % Pd/HA нами были определены активационные параметры реакции (Таблица 5.3), которые указывают на ее протекание в кинетической области. При этом значения энергии активации и энтропии активации в случае реакции с участием бромбензола ниже почти в 2 раза по сравнению с величинами $E^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ реакции ГД хлорбензола, что указывает

на более легкое элиминирование атома брома. Однако константы скорости реакции ГД снижаются в ряду хлорбензол > бромбензол > йодбензол в присутствии всех исследуемых образцов (Таблица 5.2). Это может быть связано со значительным влиянием температуры в ГД хлорбензола. По-видимому, при нагревании в ходе реакции возрастает число молекул реагентов, обладающих необходимой энергией для преодоления высокого активационного барьера, либо возникает их правильная ориентация для взаимодействия.

Таблица 5.2

**Гидродегалогенирование хлорбензола, бромбензола и йодбензола
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
5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА)	33	6	88
0,5 мас. % Pd/C	80	18	12,7
1 мас. % Pd/C	64	14	93
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 проведения реакции: 1 ммоль субстрата, 15 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа; время реакции 1,5–3,5 ч.

Таблица 5.3

**Активационные параметры гидродегалогенирования моногалогенбензолов
на палладийсодержащих катализаторах**

Субстрат	$E^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
6 мас. % Pd/HA		
Хлорбензол	46±6	229±20
Бромбензол	24±2	142±6
1 мас. % Pd/C		
Хлорбензол	18±3	161±11
Бромбензол	14±2	175±5
Йодбензол	45±6	69±22

Снижение скорости ГД может также происходить в результате отравления катализаторов галогенид-ионами и переходом нуль-валентного палладия в неактивную форму Pd^{2+} . 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 (Таблица 5.2). На отравление катализаторов указывает и то обстоятельство, что в ГД всех моногалогенбензолов выход основного продукта – бензола в основном невысокий, исключение составляют образцы Pd/GCM: 80% и 88% за 90 мин проведения реакции ГД хлорбензола. Для 1 мас. % Pd/C выход составил 93% за 210 мин ГД хлорбензола. Однако облегчение разрыва связи C–Hal в галогенаренах в ряду $Cl > Br > I$, согласно предположению, выдвинутому в работе [362], может быть связано с образованием при адсорбции моногалогенбензолов промежуточного комплекса «субстрат–палладий». Авторы [231] объясняют низкую скорость реакции ГД йодбензола высокой адсорбционной силой палладиевых катализаторов, которая уменьшается в ряду: йодбензол $\gg$ хлорбензол $\approx$ бромбензол.

Самый распространенный способ связывания галогенид-ионов – это использование щелочи (см. раздел 1.5.3). Добавление разного количества NaOH при ГД хлорбензола показало, что оптимальным количеством щелочи является 1,5 ммоль (Рисунок 5.2).

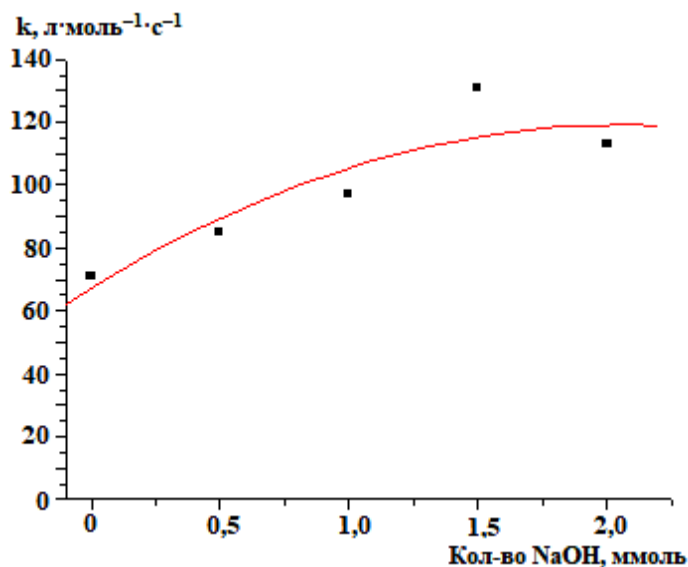


Рисунок 5.2. Зависимость константы скорости реакции гидродегалогенирования хлорбензола от количества NaOH. Условия реакции: 1 ммоль хлорбензола, 15 мл этанола, 30 мг кат. (1% Pd/C), 10 мг NaBH₄, 0,5–2,0 ммоль NaOH, 45 °С, 0,1 МПа.

При проведении ГД хлорбензола на 6 мас. % Pd/НА с добавлением 1 ммоль NaOH константа скорости реакции составила 173 л·моль⁻¹·с⁻¹, значение TOF – 29 мин⁻¹, однако конверсия хлорбензола не достигла 100%.

Таким образом, нами доказана каталитическая активность палладийсодержащих ГСМ и НА в гидродегалогенировании моногалогенаренов. Наиболее активным в указанной реакции был 1 мас. % Pd/НА, в присутствии которого реакция протекает по схожему механизму, что и в присутствии катализатора 1 мас. % Pd/C.

5.1.2. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности моногалогенбензолов в гидродегалогенировании

Нами выполнено квантово-химическое моделирование молекул хлорбензола, бромбензола (DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ/PCM(этанол)) и йодбензола (DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ-pp/PCM(этанол)) в условиях их неспецифической сольватации. Согласно экспериментальным данным, представленным в Таблице 5.1, константа скорости реакции ГД в присутствии всех исследуемых катализаторов уменьшается в ряду хлорбензол > бромбензол > йодбензол. В этом же ряду наблюдается уменьшение отрицательных значений суммарного заряда на связи C–Hal, полученных с помощью квантово-химических расчетов (Таблица 5.4), т. е. реакция ГД моногалогенбензолов является зарядово-контролируемой (Рисунок 5.3).

Таблица 5.4

Геометрические и электронные характеристики моногалогенбензолов

№	Субстрат	$r(\text{C-Hal}), \text{\AA}$	$q(\text{Hal})$	$q(\text{C})$	$\Sigma q(\text{C-Hal})$	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

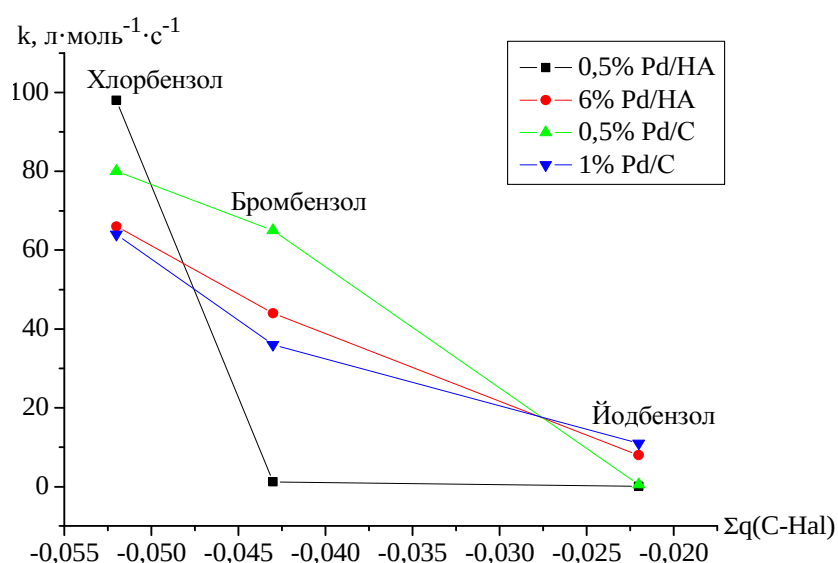


Рисунок 5.3. Зависимость константы скорости каталитического гидродегалогенирования моногалогенбензолов от суммарного заряда на связи C–Hal.

Наименьшая скорость ГД йодбензола в приведенном ряду обусловлена его способностью к сильному взаимодействию с активными центрами палладия, на что указывает наименьшая среди рассматриваемых субстратов разница энергий НСМО и ВЗМО (Рисунок 5.4).

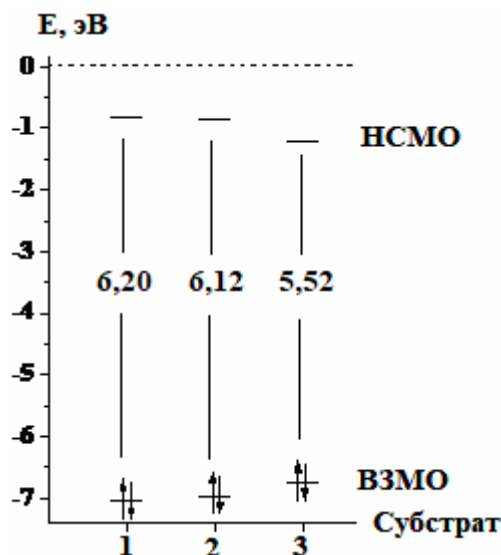


Рисунок 5.4. Диаграмма распределения энергий ВЗМО и НСМО моногалогенбензолов: 1 – хлорбензол, 2 – бромбензол, 3 – йодбензол.

Таким образом, с применением квантово-химических расчетов показано, что в гидродегалогенировании моногалогенбензолов реакция является зарядово-контролируемой: скорость ГД возрастает с увеличением отрицательного заряда на связи C–Hal.

5.1.3. Гидродегалогенирование дихлорбензолов

В реакции жидкофазного ГД 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов (1,2-ДХБ, 1,3-ДХБ, 1,4-ДХБ соответственно) (Схема 5.2) нами изучена активность Pd/НА с массовым содержанием палладия 1% и 6% (Таблица 5.5). Для анализа продуктов реакции использовался метод ГЖХ. Оба образца превзошли по активности традиционный 1 мас. % Pd/C, однако более активным оказался 1 мас. % Pd/НА. Константа скорости реакции ГД в ряду изомеров дихлорбензола на разных катализаторах изменяется по-разному: на

1 мас. % Pd/HA: 1,2-ДХБ $\approx$ 1,4-ДХБ > 1,3-ДХБ, на 6 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C: 1,4-ДХБ > 1,2-ДХБ > 1,3-ДХБ.

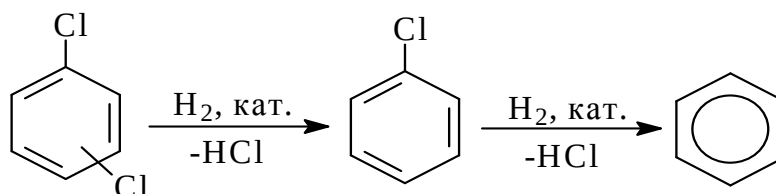


Схема 5.2. Реакции гидродегалогенирования дихлорбензолов.

Согласно данным ГЖХ, во всех случаях ГД изомеров ДХБ на образцах Pd/HA конечным продуктом после 4–5 часов проведения реакции является бензол. В присутствии 1% Pd/C продуктом ГД изомеров ДХБ является хлорбензол, который далее не гидродегалогенируется. По-видимому, данный катализатор подвергается отравлению хлорид-ионами, и реакция прекращается. Для подтверждения отравления в реакционную смесь была добавлена соляная кислота (1 ммоль), и оказалось, что она действительно способствует снижению скорости реакции ГД (Рисунок 5.5).

Таблица 5.5

Гидродехлорирование дихлорбензолов на палладийсодержащих катализаторах

Субстрат	1 мас. % Pd/HA		6 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, 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 кат. (в случае 1% Pd/C 100 мг катализатора), 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

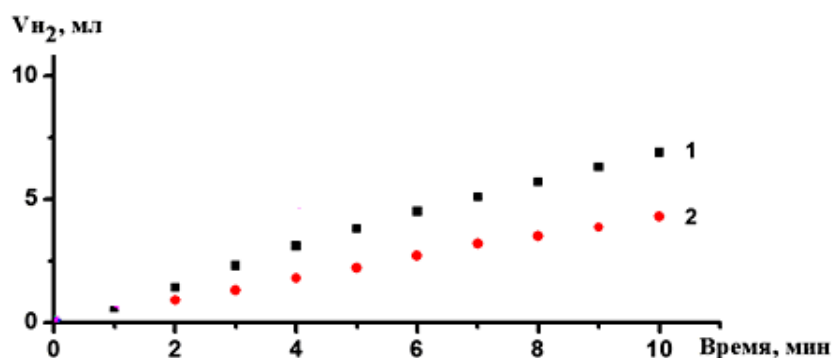


Рисунок 5.5. Начальные участки кинетических кривых реакции гидродехлорирования 1,4-ДХБ: 1 – без добавления HCl, 2 – с добавлением HCl.

В продолжение исследований нами было изучено влияние добавления к реакционной смеси, содержащей HCl, разного количества NaOH для связывания хлорид-ионов; оказалось, что при добавлении NaOH к реакционной смеси активность катализаторов возрастает. На примере ГД 1,4-ДХБ в присутствии 1 мас. % Pd/C было показано, что при добавлении 2 ммоль NaOH достигается наибольшая константа скорости реакции (Рисунок 5.6). Активность палладийсодержащих образцов при добавлении NaOH к реакционной смеси тоже существенно растет (Рисунок 5.7). Наиболее активным в ГД изомеров дихлорбензола остается 1 мас. % Pd/HA. При этом на Pd/HA ГД протекает полностью, с образованием единственного продукта реакции – бензола, за 3,5 часа, а на 1 мас. % Pd/C – за 5 часов.

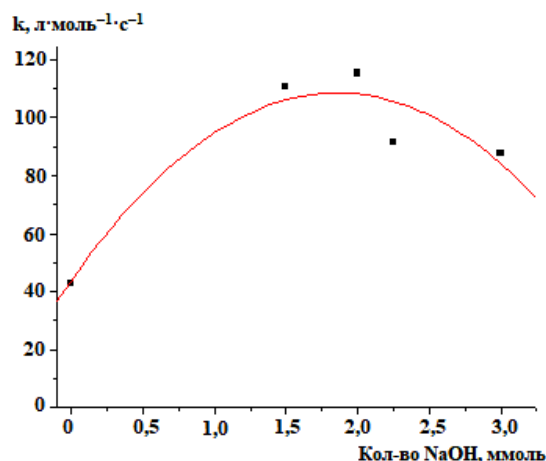
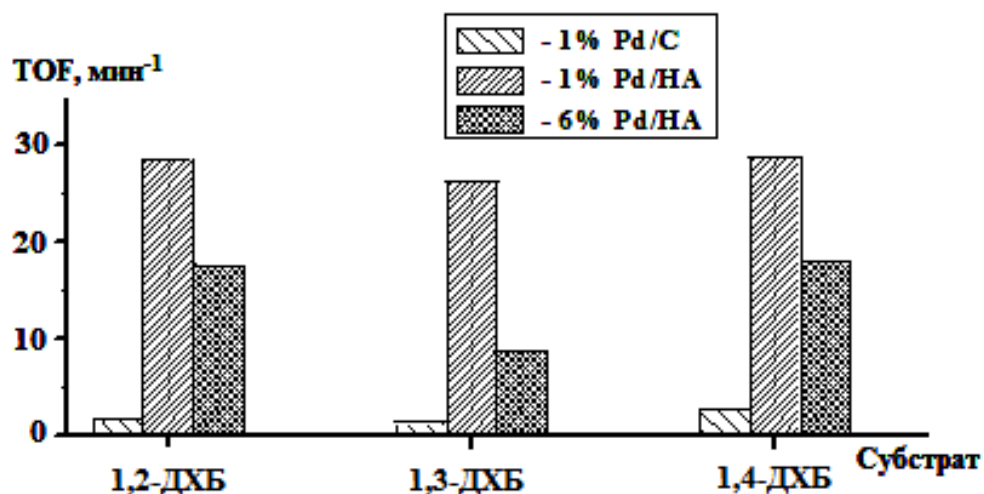
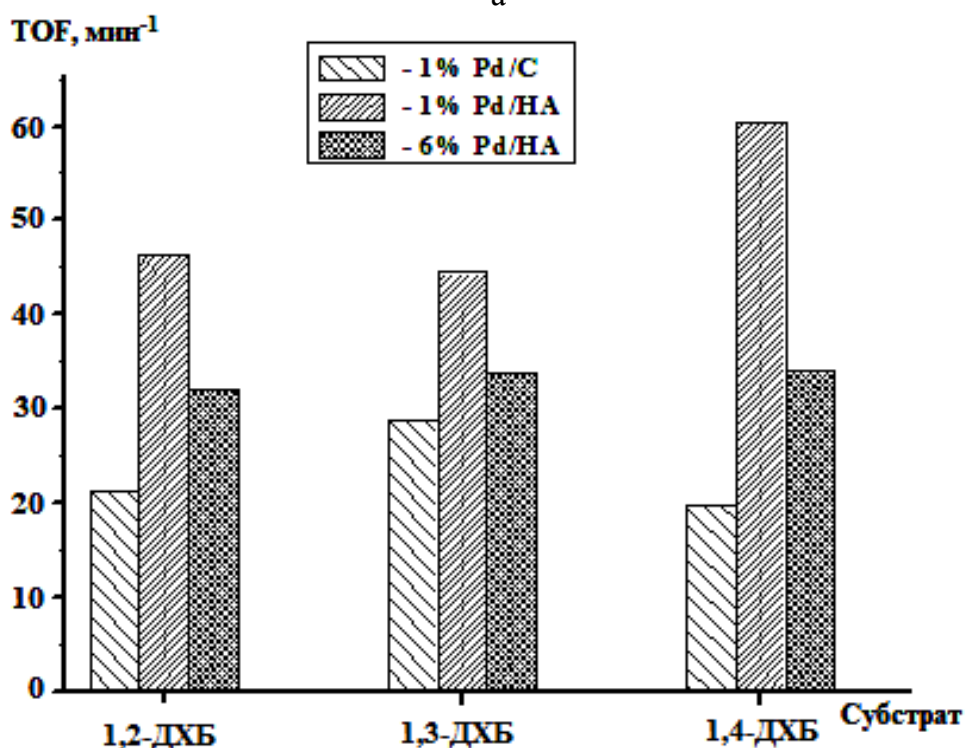


Рисунок 5.6. Зависимость константы скорости реакции гидродехлорирования 1,4-ДХБ от количества NaOH. Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 15 мл этанола, 30 мг кат. (1% Pd/C), 10 мг NaBH₄, 1,5–3,0 ммоль NaOH, 45 °С, 0,1 МПа.



а

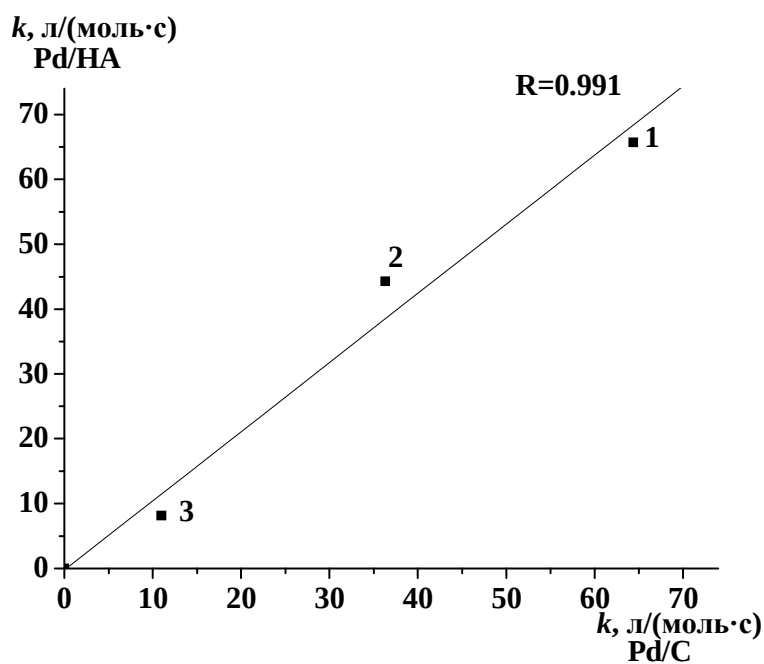


б

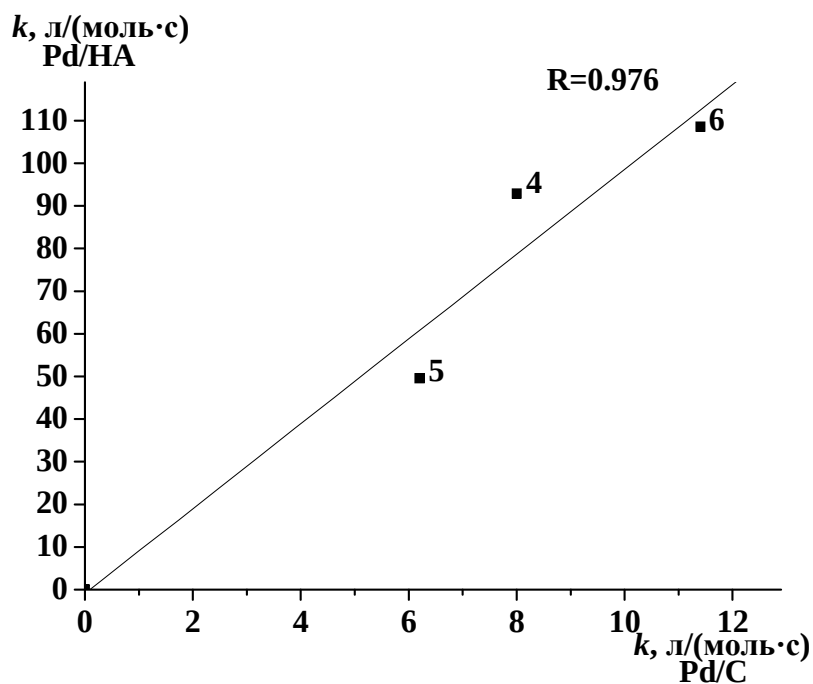
Рисунок 5.7. Активность палладиевых катализаторов (TOF) в гидродехлорировании изомеров дихлорбензола без добавления NaOH (а) и при добавлении 2 ммоль NaOH (б).

Полученные линейные зависимости констант скорости гидродегалогенирования моногалогенаренов (Рисунок 5.8, а) и изомерных дихлорбензолов (Рисунок 5.8, б) в присутствии 1 мас. % Pd/HA от констант скорости ГД тех же субстратов в присутствии 1 мас. % Pd/C, возможно, указывают на одинаковость механизма реакции для обоих образцов. Кроме того, для ГД изомеров дихлорбензола можно предположить, что механизм

реакции не меняется при изменении положения заместителя. Все точки корреляции находятся в доверительном интервале $> 95\%$.



а



б

Рисунок 5.8. Соотнесение констант скорости реакции гидродегалогенирования моногалогенбензолов (а) и изомерных дихлорбензолов (б) на 1 мас. % Pd/HA и на 1 мас. % Pd/C: 1 – хлорбензол, 2 – бромбензол, 3 – йодбензол, 4 – 1,2-дихлорбензол, 5 – 1,3-дихлорбензол, 6 – 1,4-дихлорбензол.

Таким образом, нами доказана каталитическая активность палладийсодержащих наноалмазов в гидродегалогенировании дихлорбензолов. Добавление в систему гидроксида натрия способствует повышению активности образцов на основе и НА, и активированного угля в 1,5–2 раза, что приводит к сокращению времени реакции с количественным выходом целевого продукта – бензола.

5.1.4. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности дихлорбензолов в гидродегалогенировании

Сопоставляя экспериментальные данные по ГД дихлорбензолов на 1 мас. % Pd/НА (Таблица 5.5) с результатами квантово-химических расчетов молекул изомерных дихлорбензолов (DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ/PCM(этанол)) (Таблица 5.6), можно отметить, что реакции ГД дихлорбензолов, также как ГД моногалогенпроизводных контролируется зарядом: отрицательные значения суммарного заряда на связи C–Hal уменьшаются в ряду 1,2-ДХБ > 1,4-ДХБ > 1,3-ДХБ, также как константы скорости их ГД на 1 мас. % Pd/НА. Кроме этого, на скорость ГД *орто*-изомера влияет также стерический фактор, соседнее расположение двух атомов галогена, возможно, вызывают затруднения при координации субстрата на активных центрах, либо, наоборот, более прочное связывание с металлоцентрами. Как результат, более низкая скорость реакции ГД 1,2-ДХБ, чем 1,4-ДХБ (Таблица 5.5).

Таблица 5.6

Геометрические и электронные характеристики дихлорбензолов

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

Таким образом, с применением квантово-химических расчетов показано, что в гидродехлорировании изомеров дихлорбензола реакция является зарядово-контролируемой: скорость реакции ГД возрастает с увеличением отрицательного заряда на связи C–Hal. В случае дихлорбензолов на скорость ГД *орто*-изомера оказывает действие стерический фактор: скорость реакции ГД 1,2-ДХБ ниже, чем скорость реакции ГД 1,4-ДХБ.

5.2. Гидродехлорирование тетрахлорметана

5.2.1. Жидкофазное гидродехлорирование тетрахлорметана в присутствии палладиевых катализаторов

Одним из представителей алифатических хлорорганических соединений является тетрахлорметан (CCl_4), или четыреххлористый углерод (ЧХУ); он, с одной стороны, имеет важное значение для многих производств, с другой – является токсикантом и канцерогеном, содержащимся в отходах и требующим утилизации. В качестве перспективного метода утилизации CCl_4 рассматривается каталитическое гидродехлорирование. ГД CCl_4 может осуществляться в присутствии палладийсодержащих носителей (активированный уголь, Сибунит, оксиды алюминия и титана) как в газовой фазе, так и в растворителях при высоких давлениях водорода (до 1,0 МПа), в интервале температур от 38 до 350 °С. При этом конверсия CCl_4 составляет от 30 до 90%, а продуктами реакции может быть смесь веществ, что указывает на стадийность процесса. Так, в жидкофазном ГД CCl_4 на Pd/C в качестве основного продукта получается хлороформ, а в качестве побочных продуктов – гексахлорэтан, тетрахлорэтилен, дихлорметан, моноклорметан и метан [440–447]. В водных растворах гидроксида натрия на Pd/Сибунит (температура реакции 80–120 °С, давление водорода 0,3–1,5 МПа) основными продуктами ГД CCl_4 были формиат натрия, гексахлорэтан и перхлорэтилен [444], а в этаноле на Pd/C (температура реакции 80–140 °С,

давление водорода 3,0 МПа) помимо хлорсодержащих соединений были обнаружены ацетальдегид, 1,1-диэтоксиэтан, этилвиниловый эфир и диэтиловый эфир угольной кислоты [447].

Нами проведено изучение каталитической активности 1 мас. % Pd/HA в ГД CCl₄ (Схема 5.3) в мягких условиях: растворитель – этанол, абсолютный этанол, метанол, 45 °С, 0,1 МПа. Результаты исследований сопоставлены с данными, полученными при проведении ГД CCl₄ на катализаторе 1 мас. % Pd/C (Таблица 5.7).

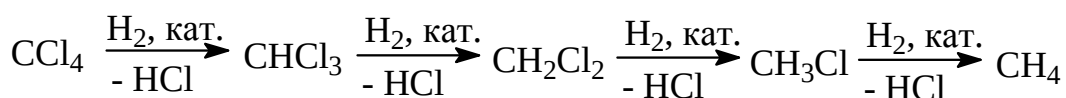


Схема 5.3. Стадии реакции гидродехлорирования CCl₄.

Таблица 5.7

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

Катализатор	T, °C	$W \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	$E^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1 мас. % Pd/HA	25	0,8	8	2	27 ± 1	144 ± 2
	35	1,7	11	2		
	45	8,2	16	4		
1 мас. % Pd/C	25	0,8	8	2	11 ± 1	197 ± 4
	35	1,0	10	2		
	45	1,2	11	3		

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

Образец Pd/HA оказался в 1,4 раза активнее, чем Pd/C (Таблица 5.7). С увеличением температуры скорость реакции растет, особенно в присутствии Pd/HA. Определенные нами активационные параметры реакции подтверждают протекание ГД CCl₄ в кинетической области. Энергия активации реакции, идущей в присутствии Pd/HA, почти в 2,5 раза выше по сравнению с ГД на Pd/C, т. е. в последнем случае процесс протекает легче, что согласуется со значениями энтропии реакции. По-видимому, увеличение температуры приводит к росту числа молекул реагентов, обладающих

необходимой энергией для преодоления высокого активационного барьера, либо к их правильной ориентации при взаимодействии. Для обоих катализаторов можно отметить высокую степень конверсии (Таблица 5.8). Так, за первые 10 мин ГД CCl_4 составила около 30% для обоих образцов. Через час и пять часов от начала реакции степень конверсии CCl_4 увеличивается, при этом в случае Pd/HA она почти на 10% выше, по сравнению с Pd/C. В смеси продуктов в значительных количествах образуются 1-метокси-1-этоксиметан и диэтиловый эфир угольной кислоты.

Таблица 5.8

Степень конверсии и выход продуктов реакции гидродехлорирования CCl_4 в присутствии катализаторов 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C

Катализатор	Время реакции, мин	CHCl_3 *, %	CH_2Cl_2 *, %	1,1-Диметоксиэтан **, %	Метилацетат **, %	1-Метокси-1-этоксиметан **, %	Диэтиловый эфир угольной кислоты **, %	Степень конверсии CCl_4 *, %
1 мас. % Pd/HA	10	0,6	–	2,9	3,0	38,0	10,8	29,6
	60	1,2	–	6,5	13,0	44,0	30,0	45,2
	300	6,8	1,0	–	3,3	40,0	21,0	81,2
1 мас. % Pd/C	10	1,8	–	–	0,2	17,9	4,3	27,6
	60	2,4	–	–	3,7	43,7	17,6	38,2
	300	8,2	1,2	–	3,0	41,1	22,3	72,2

* Смесь состава 1 ммоль CCl_4 в 10 мл этанола принималась за 0% конверсии.

** Количественный анализ выполнен по методу простой нормировки.

ГД CCl_4 проводилось в этаноле, абсолютированном этаноле и в метаноле (Таблица 5.9), был определен состав продуктов в каждом растворителе в присутствии Pd/HA и Pd/C с применением хромато-масс-спектрометрического анализа (Таблица 5.10). В присутствии обоих катализаторов в этаноле ГД CCl_4 протекает по двум направлениям с образованием смеси продуктов, состоящей из хлор- и кислородсодержащих

соединений; большое количество последних связано, в том числе, и с наличием воды в спирте. В абсолютированном этаноле состав смеси продуктов одинаков для обоих катализаторов, и количество кислородсодержащих продуктов существенно меньше, а в метаноле они не образуются вовсе.

Таблица 5.9

Влияние растворителя на гидродехлорирование CCl_4 на 1 мас. % Pd/HA

Растворитель	$W \cdot 10^5$, моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	k, л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	TOF, мин $^{-1}$
Метанол	1,0	11	2
Абс. этанол	1,7	19	4

Условия реакции: 1 ммоль тетрахлорметана, 10 мл растворителя, 30 мг кат., 10 мг NaBH_4 , 45 °C, 0,1 МПа.

Таблица 5.10

Продукты реакции гидродехлорирования CCl_4 в разных растворителях

Катализатор	Растворитель	Продукты										
		CHCl_3	CH_2Cl_2	1,1-Диметоксиэтан	Метилацетат	1-Метокси-1-этоксиэтан	1,1-Диэтоксигэтан	Диэтиловый эфир угольной кислоты	Пентахлорэтан	Щавелевая кислота	Ацетальдегид	Ацетон
1 мас. % Pd/C	Этанол	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+
1 мас. % Pd/HA		+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	–
1 мас. % Pd/C	Абс. этанол	+	–	–	–	–	+	+	–	–	+	–
1 мас. % Pd/HA		+	–	–	–	–	+	+	–	–	+	–
1 мас. % Pd/HA	Метанол	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

По данным Таблицы 5.10 предложена схема реакции гидродехлорирования тетрахлорметана (Схема 5.4). Можно предположить, что в процессе ГДХ CCl_4 на поверхности металлочастиц после отщепления первого атома хлора и образования частицы CCl_3^* реакция ГД идет по двум основным направлениям. Первое из них связано с отщеплением атомов хлора от тетрахлорметана с образованием продуктов дехлорирования

(трихлорметана, дихлорметана) и димеризации образующегося вначале CCl_3^* в пентахлорэтан. В свою очередь образование дихлорметана и его взаимодействие с водой в присутствии катализатора приводит к образованию фосгена, который дает начало второму направлению, а, именно, образованию кислородсодержащих продуктов (1,1-диметоксиэтана, 1-метокси-1-этоксиэтана, метилового эфира муравьиной кислоты, метилового эфира уксусной кислоты, ацетона и щавелевой кислоты). Взаимодействие фосгена с этанолом, приводит к образованию диэтилового эфира угольной кислоты.

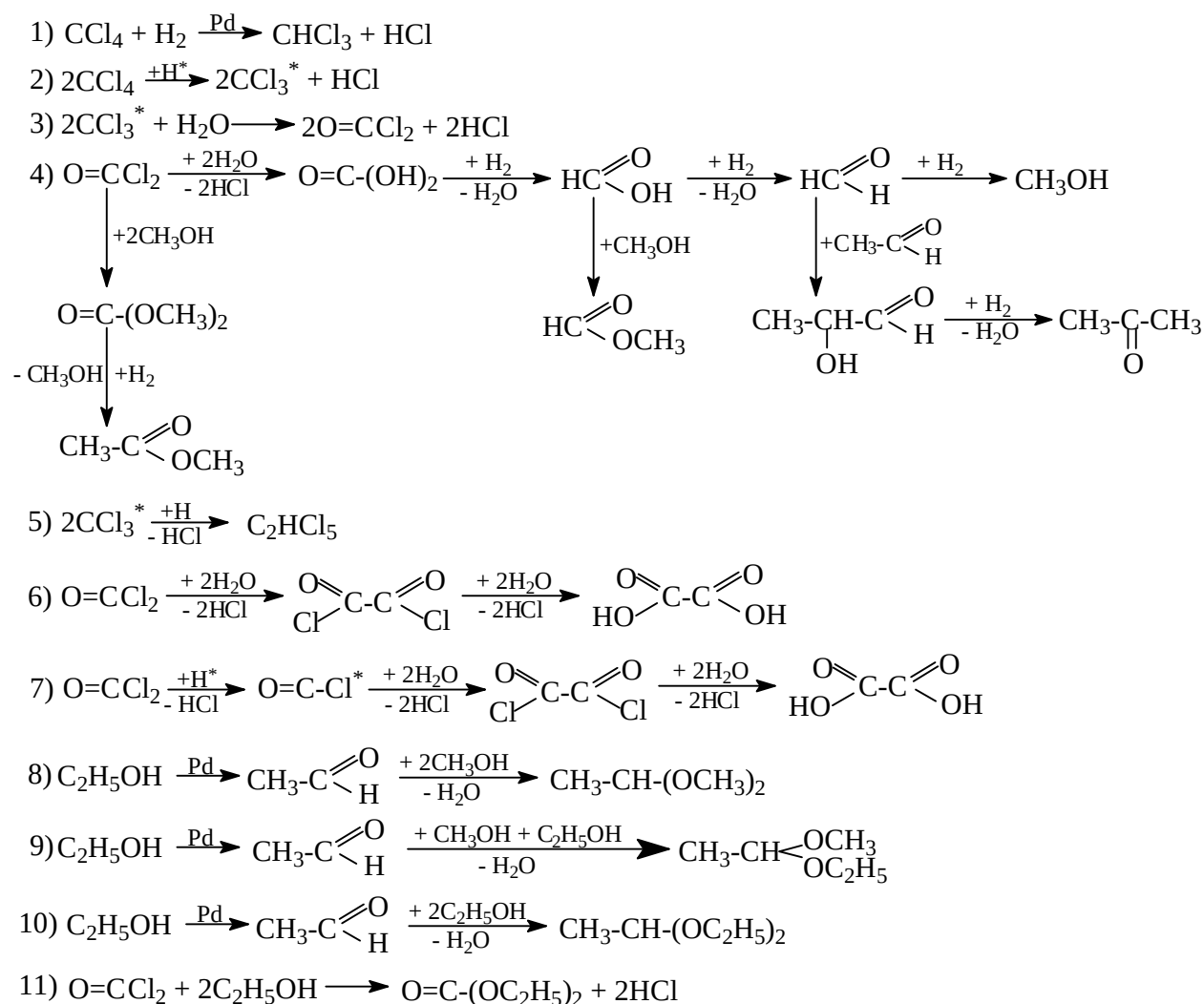


Схема 5.4. Предполагаемые превращения в жидкофазном гидродехлорировании CCl_4 .

Таким образом, палладийсодержащие нанодиазиды представляются перспективными катализаторами для реакции гидродехлорирования тетрахлорметана, т. к. они обеспечивают скорости реакции, превосходящие

классический катализатор Pd/C. Проведение реакции гидродехлорирования CCl_4 в метаноле снижает вероятность образования побочных кислородсодержащих продуктов.

5.2.2. Квантово-химическое моделирование гидродехлорирования тетрахлорметана на поверхности кластера палладия

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 5.3) 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 (см. раздел 1.6.2).

Кластер Pd_{13} (Рисунок 5.9) соответствует точечной группе симметрии D_{5d} и обладает высокой симметрией. В состав кластера входят: один центральный атом (11), два условно апикальных (4 и 7), десять условно экваториальных, лежащих над и под плоскостью, образованной осями симметрии второго порядка, и десять тетраэдрических пустот (Пр. 1-6-2-7). Частоты колебаний находятся в интервале $37\text{--}250\text{ см}^{-1}$, характерном для металлов. Общая электронная энергия кластера составила $-1647,47\text{ Hartree}$.

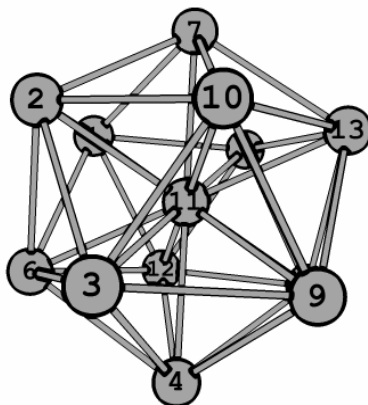


Рисунок 5.9. Модель кластера Pd_{13} по данным квантово-химических расчетов (DFT/PBE/LANL2DZ).

Межатомные расстояния в кластере Pd_{13} , в зависимости от расположения, составляют порядка 2,5–4,4 Å (Таблица 5.11). Так, расстояние между условно апикальными атомами – 4,969 Å, а между противоположно лежащими условно экваториальными атомами – 5,481 Å.

Таблица 5.11

Межатомные расстояния в кластере Pd_{13} (DFT/PBE/LANL2DZ)

$r(\text{Pd}^3\text{--Pd}^{10})$, Å	$r(\text{Pd}^{10}\text{--Pd}^{11})$, Å	$r(\text{Pd}^3\text{--Pd}^9)$, Å	$r(\text{Pd}^3\text{--Pd}^{11})$, Å	$r(\text{Pd}^3\text{--Pd}^4)$, Å
2,794	2,485	2,897	2,743	2,823

Молекула CCl_4 (Рисунок 5.10) имеет строение правильного тетраэдра и относится к точечной группе симметрии T_d . Длина связи C–Cl составляет 1,826 Å, расстояние $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ – 2,982 Å, а валентный угол Cl–C–Cl равен 109,48°.

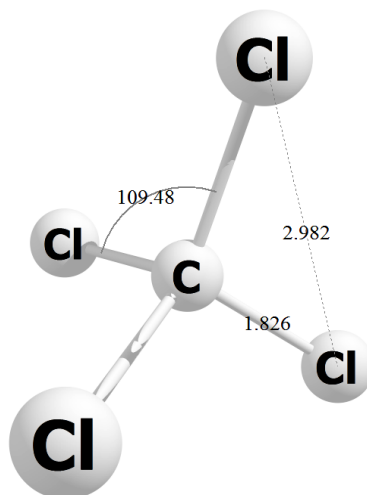


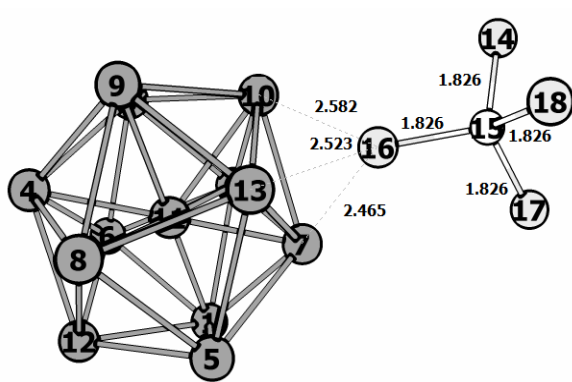
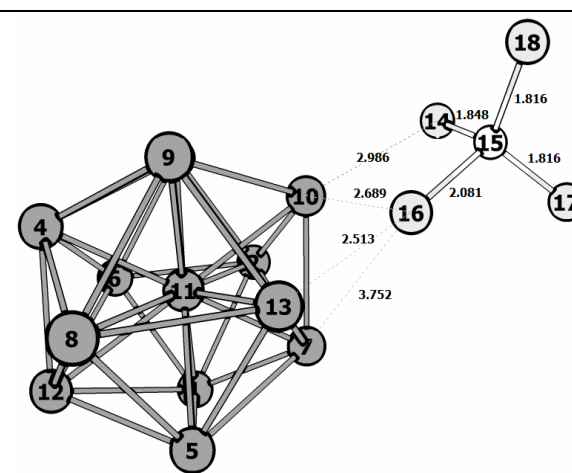
Рисунок 6.10. Модель CCl_4 по данным квантово-химических расчетов (DFT/PBE/LANL2DZ).

Моделирование адсорбции тетрахлорметана на палладии осуществляли следующим образом (Модель 1): молекулу CCl_4 ориентировали на кластере Pd_{13} одним атомом хлора (Cl^{16}) в тетраэдрическую пустоту 7-10-9-13 на расстоянии 2,5 Å от условно апикального и условно экваториальных атомов пустоты 7-10-9-13 и 4 Å от центрального атома кластера (Таблица 5.12,

исходная структура). После полной оптимизации геометрии получена структура, соответствующая минимуму на энергетическом профиле (Таблица 5.12, оптимизированная структура), в которой атом хлора Cl¹⁶ расположен между двумя условно экваториальными атомами палладия Pd¹⁰ и Pd¹³, при этом следует отметить, что атом хлора Cl¹⁴ также ориентирован на атом палладия Pd¹⁰ в составе кластера.

Таблица 5.12

Модель 1 адсорбции CCl₄ на Pd₁₃ и некоторые геометрические характеристики (DFT/PBE/LANL2DZ)

Исходная структура		Оптимизированная структура	
			
r(Pd ⁷ –Pd ¹¹), Å	2,48	r(Pd ⁷ –Pd ¹¹), Å	2,49
r(Pd ⁷ –Pd ¹³), Å	2,80	r(Pd ⁷ –Pd ¹³), Å	2,79
r(Pd ¹⁰ –Pd ¹¹), Å	2,72	r(Pd ¹⁰ –Pd ¹¹), Å	2,76
r(Pd ¹¹ –Pd ¹³), Å	2,76	r(Pd ¹¹ –Pd ¹³), Å	2,76
r(Pd ⁹ –Pd ¹³), Å	2,82	r(Pd ⁹ –Pd ¹³), Å	2,79
r(Pd ⁹ –Pd ¹⁰), Å	2,81	r(Pd ⁹ –Pd ¹⁰), Å	2,83
r(Pd ¹¹ –Cl ¹⁶), Å	4,00	r(Pd ¹¹ –Cl ¹⁶), Å	4,48
r(Pd ⁷ –Cl ¹⁶), Å	2,47	r(Pd ⁷ –Cl ¹⁶), Å	3,75
r(Pd ¹⁰ –Cl ¹⁶), Å	2,58	r(Pd ¹⁰ –Cl ¹⁶), Å	2,69
r(Pd ¹³ –Cl ¹⁶), Å	2,52	r(Pd ¹³ –Cl ¹⁶), Å	2,51
r(Pd ¹⁰ –Cl ¹⁴), Å	4,41	r(Pd ¹⁰ –Cl ¹⁴), Å	2,99
E _{адс} = 21,82 ккал·моль ⁻¹			

Энергия адсорбции ($E_{\text{адс}}$) была рассчитана как разность энергий оптимизированной структуры комплекса $\text{Pd}_{13} + \text{Субстрат (S)}$ и входящих в состав комплекса кластера Pd_{13} и молекулы субстрата CCl_4 по формуле (5.1).

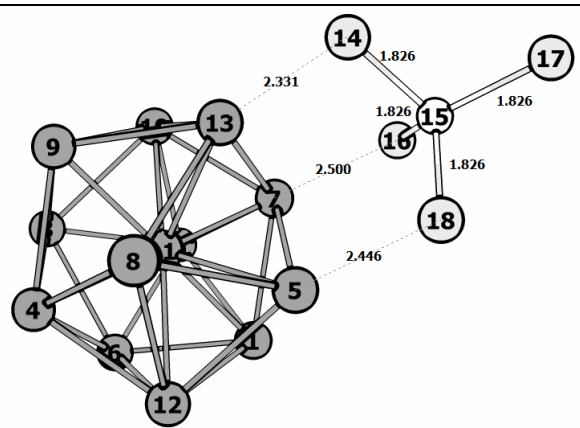
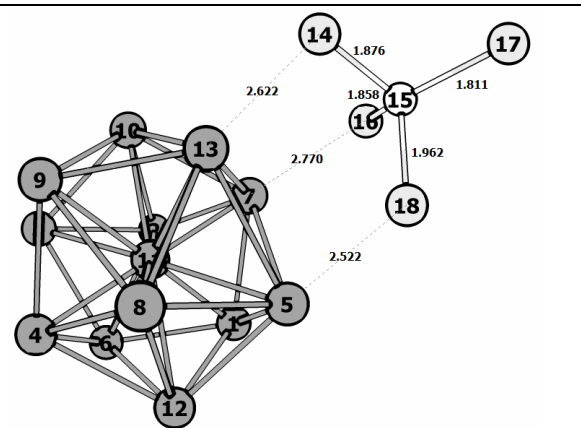
$$E_{\text{адс}} = E(\text{Pd}_{13} + \text{S}) - (E(\text{Pd}_{13}) + E(\text{S})) \quad (5.1)$$

Энергия адсорбции в Модели 1 составила $21,82 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Геометрия кластера Pd_{13} в комплексе $\text{Pd}_{13} + \text{S}$ изменилась незначительно. Наблюдается небольшое удлинение связей Pd-Pd в кластере и связей $\text{C1}^5 - \text{Cl}^{16}$, $\text{C1}^5 - \text{Cl}^{14}$ в CCl_4 , участвующих во взаимодействии Pd-Cl (Таблица 5.12).

Таблица 5.13

Модель 2 адсорбции CCl_4 на Pd_{13} и некоторые геометрические характеристики (DFT/PBE/LANL2DZ)

Исходная структура		Оптимизированная структура	
			
$r(\text{Pd}^7 - \text{Pd}^{11})$, Å	2,48	$r(\text{Pd}^7 - \text{Pd}^{11})$, Å	2,48
$r(\text{Pd}^7 - \text{Pd}^{13})$, Å	2,82	$r(\text{Pd}^7 - \text{Pd}^{13})$, Å	2,80
$r(\text{Pd}^5 - \text{Pd}^{11})$, Å	2,71	$r(\text{Pd}^5 - \text{Pd}^{11})$, Å	2,76
$r(\text{Pd}^{11} - \text{Pd}^{13})$, Å	2,77	$r(\text{Pd}^{11} - \text{Pd}^{13})$, Å	2,76
$r(\text{Pd}^8 - \text{Pd}^{13})$, Å	2,78	$r(\text{Pd}^8 - \text{Pd}^{13})$, Å	2,81
$r(\text{Pd}^5 - \text{Pd}^8)$, Å	2,81	$r(\text{Pd}^5 - \text{Pd}^8)$, Å	2,83
$r(\text{Pd}^7 - \text{Cl}^{16})$, Å	2,50	$r(\text{Pd}^7 - \text{Cl}^{16})$, Å	2,77
$r(\text{Pd}^5 - \text{Cl}^{18})$, Å	2,45	$r(\text{Pd}^8 - \text{Cl}^{18})$, Å	2,52
$r(\text{Pd}^{13} - \text{Cl}^{14})$, Å	2,33	$r(\text{Pd}^{13} - \text{Cl}^{14})$, Å	2,62
$E_{\text{адс}} = 17,85 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$			

Поскольку образование новых связей понижает общую энергию системы, в Модели 2 исходная структура (Таблица 5.13) была задана таким образом, что на кластер Pd_{13} ориентировались три атома хлора молекулы CCl_4 . Вследствие чего с ростом числа взаимодействий между неподеленными парами электронов атомов хлора и атомов палладия, энергия адсорбции CCl_4 на Pd_{13} в Модели 2 уменьшилась до $17,85 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Как и в Модели 1, в комплексе $\text{Pd}_{13} + \text{S}$ можно отметить увеличение длин связей Pd-Pd в кластере и длин связей C-Cl , в молекуле CCl_4 участвующих во взаимодействии (Таблица 5.13).

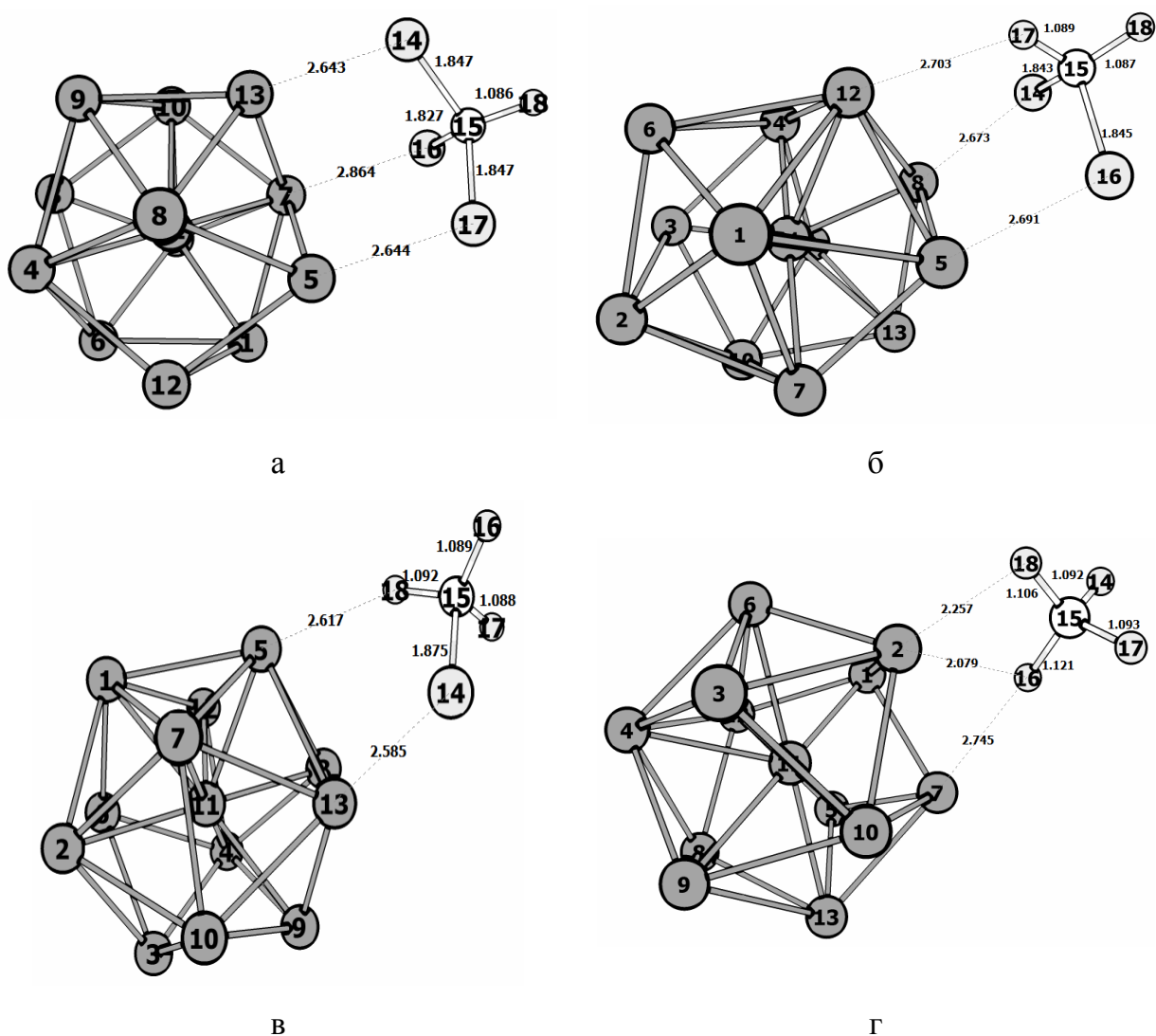


Рисунок 5.11. Модели адсорбции на Pd_{13} субстратов: а – CHCl_3 , б – CH_2Cl_2 , в – CH_3Cl , г – CH_4 (оптимизированные структуры, DFT/PBE/LANL2DZ).

Таким же путем проведено моделирование адсорбции молекул субстратов: трихлорметана (CHCl_3), дихлорметана (CH_2Cl_2), хлорметана (CH_3Cl) и метана (CH_4) на кластере палладия (Рисунок 5.11), и рассчитаны энергии адсорбции по формуле (5.1) (Таблица 5.14). Чем больше взаимодействий «палладий–хлор», тем больше значение энергии адсорбции. После полной оптимизации геометрии $\text{Pd}_{13}+\text{S}$ структуры кластера Pd_{13} и субстратов претерпевают незначительные изменения – небольшое удлинение связей Pd-Pd и C-Cl(H) , участвующих во взаимодействии.

Таблица 5.14

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

Молекула	$r(\text{C-Cl})$, Å	$r(\text{C-H})$, Å	$E_{\text{адс}}$, ккал·моль ⁻¹
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

Согласно результатам выполненных нами квантово-химических расчетов (Таблица 5.14), кластер Pd_{13} может образовывать комплексы $\text{Pd}_{13}+\text{S}$ с различной энергией адсорбции, что оказывает влияние на скорость протекания процесса ГД. Наблюдаемое в ряду субстратов снижение энергии адсорбции от CCl_4 к метану указывает на облегчение и ускорение каждой следующей ступени реакции.

5.3. Заключение к Главе 5

Каталитические свойства палладийсодержащих УНМ изучены в реакции гидродегалогенирования хлорбензола, бромбензола, йодбензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов и тетрахлорметана в одной экспериментальной установке в

мягких условиях. Доказана каталитическая активность исследуемых образцов в указанной реакции. Наиболее каталитически активным в гидродегалогенировании моно- и дигалогенаренов оказался 1 мас. % Pd/НА. Показано, что добавлением в систему гидроксида натрия можно повысить активность образцов в 1,5–2 раза, и сократить время проведения реакции с количественным выходом целевого продукта. Возможный механизм гидродегалогенирования галогенаренов можно представить схемой, показанной на Рисунке 5.12.

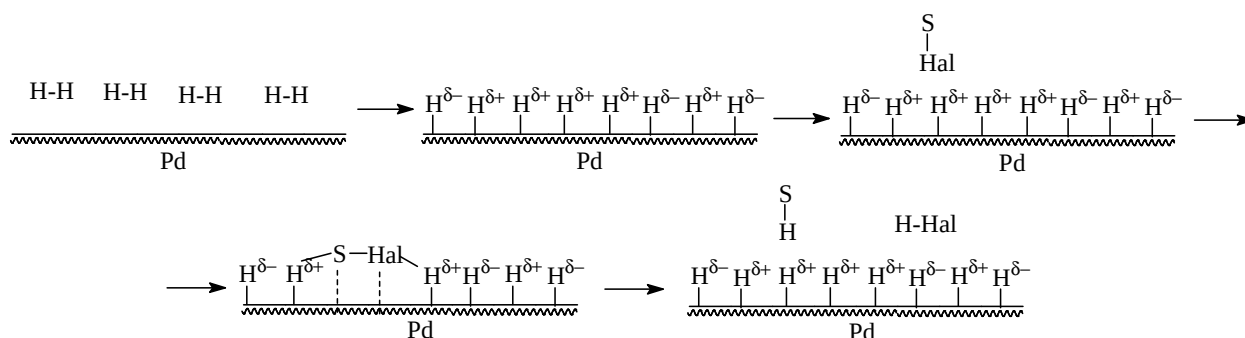


Рисунок 5.12. Схема реакции гидродегалогенирования галогенаренов на палладийсодержащих катализаторах.

На палладийсодержащих наноалмазах, использовавшихся в качестве катализатора, впервые проведено гидродегалогенирование тетрахлорметана. Установлены продукты реакции и предложена схема протекания гидродегалогенирования CCl_4 . Устойчивость к отравлению продуктами реакции и высокая каталитическая активность палладийсодержащих НА в гидродегалогенировании моно- и дигалогенаренов и тетрахлорметана указывает на перспективность использования данных образцов для решения экологических проблем утилизации хлорорганических отходов.

С применением квантово-химического моделирования установлено:

- в гидродегалогенировании моно- и дигалогенбензолов имеет место зарядовый контроль реакции, а также наблюдается влияние стерического фактора в случае 1,2-дихлорбензола;

- жидкофазное гидрохлорирование тетрахлорметана в присутствии палладийсодержащих катализаторов протекает ступенчато с образованием трихлорметана и дихлорметана, которые остаются на поверхности катализатора и подвергаются дальнейшим превращениям, что подтверждается возможностью образования комплексов $\text{Pd}_{13} + \text{Субстрат}$ с различной энергией адсорбции, при этом, чем больше атомов хлора в молекулах хлорметанов образуют связь с атомами кластера Pd_{13} , тем выше значение энергии адсорбции.

Глава 6. ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ C=C И C=N В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ [361, 386–398, 448, 449]

6.1. Гидрирование непредельных органических соединений

6.1.1. Влияние природы платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов на их активность в гидрировании непредельных органических соединений

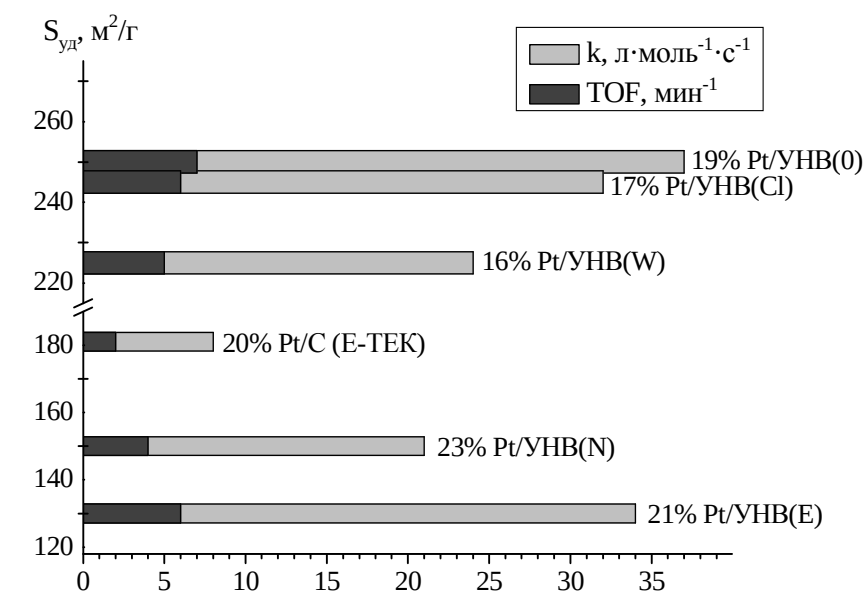
Выбор в качестве модельной реакции гидрирования соединений с двойной связью C=C интересен и показателен при тестировании металлсодержащих образцов на наличие каталитической активности. В Таблице 6.1 представлены результаты гидрирования циклогексена в присутствии платиновых катализаторов на основе УНВ с размером частиц металла 5–7 нм. Видно, что 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 (E-ТЕК), который имеет меньшую удельную поверхность, чем Pt/УНВ (Рисунок 6.1, а). На Рисунке 6.1, а и б можно видеть схожую картину изменения значений константы скорости и TOF реакции гидрирования циклогексена и гидрирования нитробензола соответственно.

Таблица 6.1

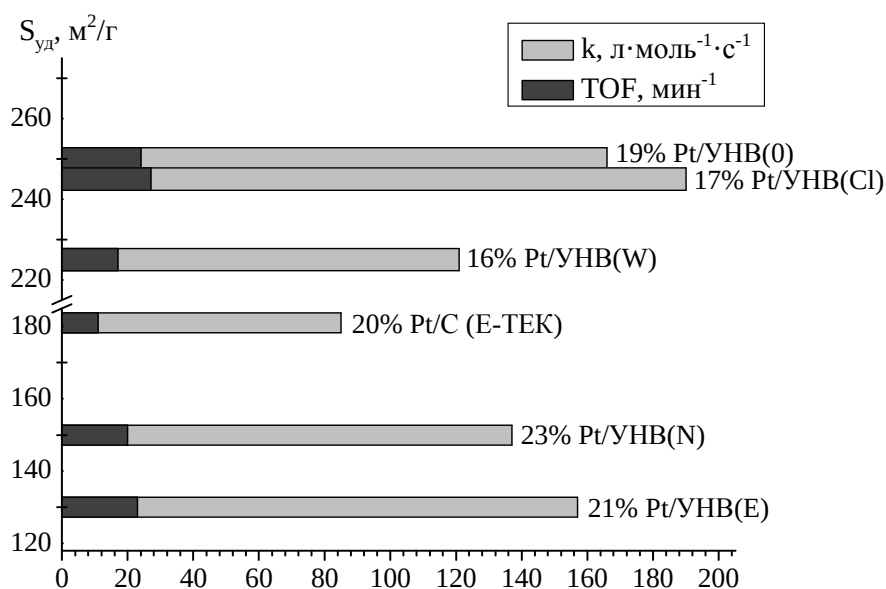
Кинетика гидрирования циклогексена в присутствии Pt/УНВ

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 (E-ТЕК)	8	2

Условия реакции: 1 ммоль циклогексена, 10 мл этанола, 20 мг кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.



а



б

Рисунок 6.1. Влияние удельной поверхности катализаторов Pt/УНВ на значения константы скорости и TOF реакции гидрирования циклогексена (а) и нитробензола (б).

В реакции гидрирования циклогексена нами изучена каталитическая активность ГСМ с палладием: 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия), 5 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА), 5 мас. % Pd/ГСМ(ДЭТА) и 5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА), представленная в Таблице 6.2. Наиболее активным оказался 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия), тогда как константа скорости реакции выше в присутствии 5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА). Вместе с тем, наноразмерные

катализаторы на основе функционализированного этилендиамином ГСМ в 4–6 раз уступают в активности в гидрировании циклогексена палладиевым катализаторам с использованием в качестве носителя активированного угля (1 мас. % Pd/C) и функционализированного этилендиамином активированного угля (1 мас. % Pd/C(ЭДА)). Возможно, это обусловлено более прочным связыванием молекул циклогексена с активными центрами в Pd/ГСМ по сравнению с Pd/C, что отражается и на значениях константы скорости реакции.

Таблица 6.2

Гидрирование циклогексена на Pd-графенсодержащих материалах

Катализатор	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, 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	237	39
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	255	46

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

При изучении стабильности 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) в гидрировании последовательно вносимых 3-х порций циклогексена обнаружен эффект «разработки» (Рисунок 6.2, а). При гидрировании на указанном катализаторе каждой следующей порции субстрата после второй скорость реакции практически не изменяется. Образец 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) после 3 циклов гидрирования циклогексена, согласно данным СЭМ, сохраняет слоистую графеноподобную структуру (Рисунок 6.2, б). Методом EDX подтверждено, что содержание палладия в образце до реакции гидрирования и после 3 циклов гидрогенизации циклогексена остается одинаковым и составляет около 8,4 мас. %. Таким образом, палладий прочно связан с поверхностью ГСМ,

и не вымывается в ходе гидрирования, сохраняя нанометровый размер частиц. Согласно данным РФА образца 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) (Рисунок 6.3), кристаллические структуры палладия в нем отсутствуют, поскольку соответствующих пиков в спектре не обнаружено. Таким образом, на всех стадиях гидрирования частицы палладия не агрегируются.

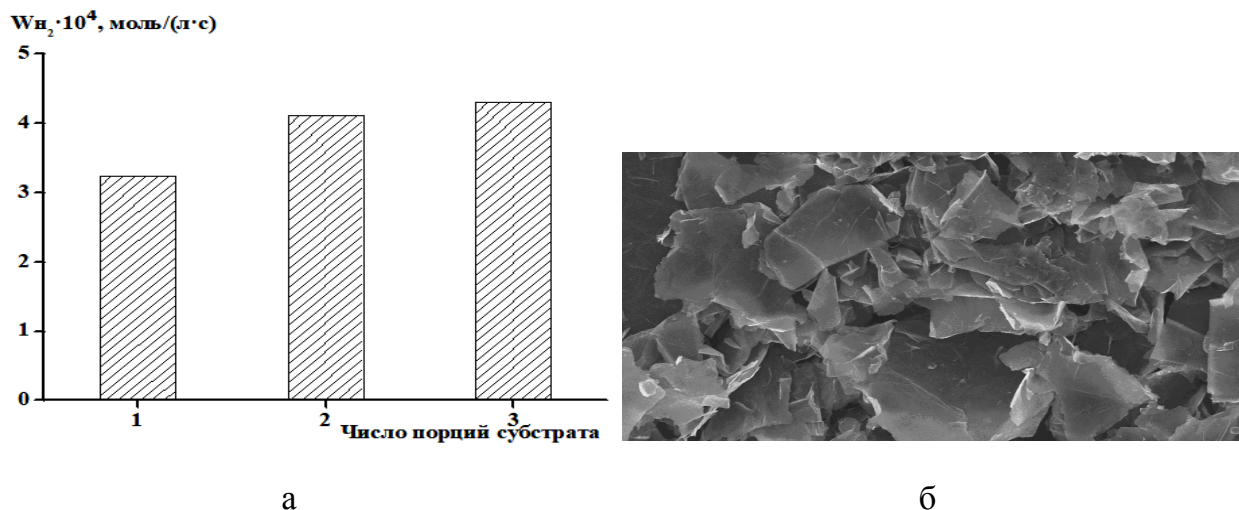


Рисунок 6.2. Стабильность 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) в реакции гидрирования циклогексена (а) и СЭМ-изображение 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) после 3 циклов гидрирования циклогексена (б). Условия реакции: 1 ммоль циклогексена (одна порция), 10 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH_4 , 45 °С, 0,1 МПа.

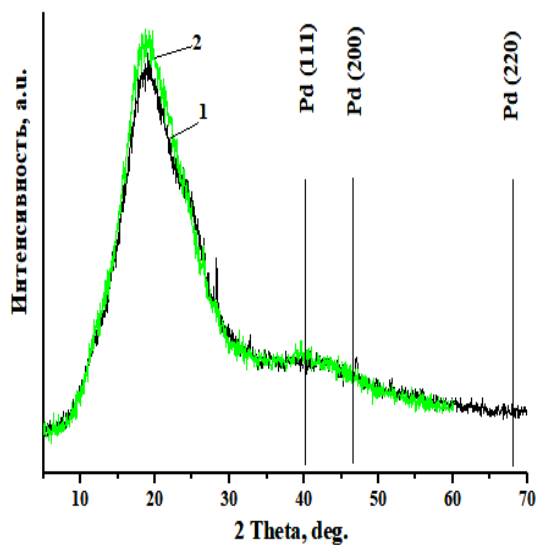


Рисунок 6.3. Рентгенофазовый анализ 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия): 1 – образец до реакции, 2 – образец после 3 циклов гидрирования циклогексена.

Исследование образца 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) методом окислительной термогравиметрии (Рисунок 6.4) показало, что окисление носителя после гидрирования заканчивается при 420 °С, а до гидрирования – при 550 °С. По-видимому, в процессе гидрирования происходит восстановление части кислородсодержащих групп носителя, что оказывает влияние на термическую стабильность образца.

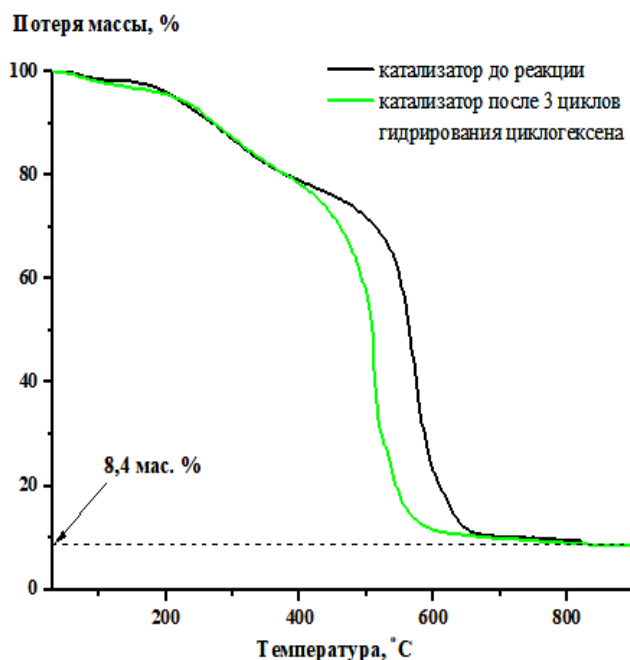


Рисунок 6.4. Кривые окислительной термогравиметрии 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия).

Элементный анализ образцов Pd/ГСМ(ЭДА), Pd/ГСМ(ДЭТА), Pd/ГСМ(ТЭТА) после 1 и 5 циклов гидрирования циклогексена показал, что металл в них остается прочно закрепленным на носителе, и его количество не уменьшается в процессе гидрирования (Таблица 6.3), также, как в 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия). Данный факт подтверждается результатами СЭМ (Рисунок 6.5), где видно равномерное распределение частиц металла на поверхности носителя.

**Элементный состав катализаторов Pd/ГСМ после реакции гидрирования
циклогексена**

Катализатор	После 1 цикла гидрирования циклогексена			После 5 циклов гидрирования циклогексена		
	С, мас. %	Н, мас. %	Pd, мас. %	С, мас. %	Н, мас. %	Pd, мас. %
5% Pd/ГСМ(ЭДА)	68,5	3,1	5,3	69,0	2,9	5,3
5% Pd/ГСМ(ДЭТА)	66,7	3,1	5,0	67,1	3,3	5,1
5% Pd/ГСМ(ТЭТА)	63,9	3,9	4,5	64,0	3,7	4,9

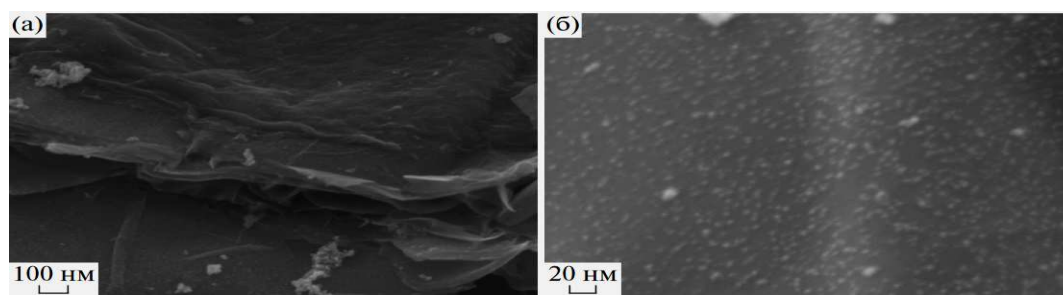


Рисунок 6.5. Фотографии СЭМ образца 5% Pd/ГСМ(ЭДА) после 5 циклов гидрирования циклогексена с разрешением: а – 100 нм, б – 20 нм.

Следующая разновидность катализаторов, изученных нами в гидрировании непредельных соединений – это образцы на основе палладия и НА. Проведено гидрирование связи $C=C$ в циклогексене и аллиловом спирте в присутствии 10 мас. % Pd/НА (Таблица 6.4); заметим, что субстраты подвергнутые гидрированию отличаются местоположением двойной связи в углеродной цепи и наличием функциональной группы -ОН. Исследованный образец проявил в данной модельной реакции каталитическую активность, однако значения TOF оказались в 1,5 раза ниже, чем в реакции восстановления нитробензола (Таблица 4.1, ср. с поз. 20). Константа скорости гидрирования двойной связи в аллиловом спирте выше, чем в циклогексене, что обусловлено её положением в молекуле: концевая $C=C$ -связь в аллиловом спирте более открыта, чем расположенная в циклогексеновом цикле.

**Кинетика гидрирования непредельных органических соединений
на 10 мас. % Pd/HA**

Параметры	Субстраты	
	Аллиловый спирт	Циклогексен
$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	270	227
TOF, мин^{-1}	60	50

Примечание. Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH_4 , 45 °С, 0,1 МПа.

Ошибка в определении скорости реакции и TOF не превышает 4%.

Изучение стабильности 10 мас. % Pd/HA в гидрировании 4-х порций циклогексена, вводимых последовательно, позволило обнаружить наличие эффекта «разработки» (Рисунок 6.6). При гидрировании каждой следующей порции субстрата на 10 мас. % Pd/HA скорость реакции постоянно увеличивается, что согласуется с наличием на поверхности HA по окончании реакции большого количества нуль-валентного палладия. Аналогичные наблюдения были сделаны нами при восстановлении нитробензола на катализаторе Pd/HA (Рисунок 4.14).

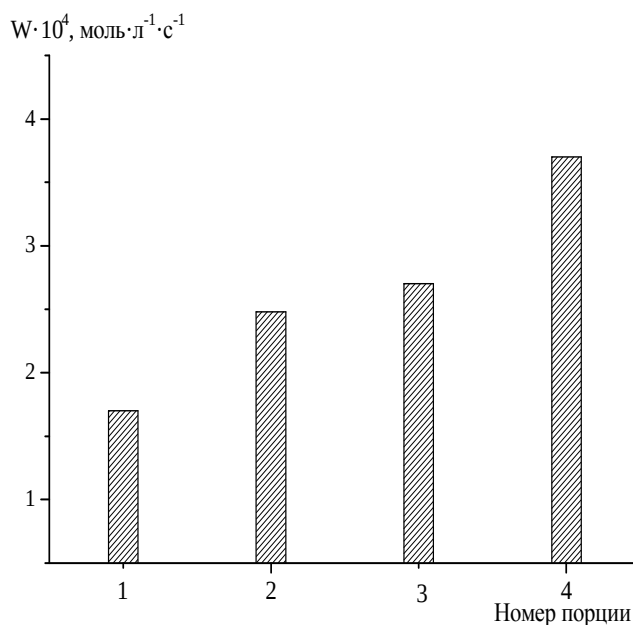


Рисунок 6.6. Стабильность 10 мас. % Pd/HA в реакции гидрирования циклогексена. Условия реакции: 1 ммоль циклогексена (одна порция), 10 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH_4 , 45 °С, 0,1 МПа.

Активность катализатора Pd/HA с содержанием палладия 1 мас. % изучена в гидрировании ряда непредельных органических соединений (циклогексен, 1-гексен, аллиловый спирт, акриловая, метакриловая, кротоновая и коричная кислоты), результаты изучения кинетики восстановления сопоставлены с данными, полученными при использовании катализатора 1 мас. % Pd/C (Таблица 6.5).

Таблица 6.5

Активности Pd/HA и Pd/C и константы скорости реакций гидрирования непредельных органических соединений

№ п/п	Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
		k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, 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 кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

Образец 1 мас. % Pd/HA был активнее в 1,3–1,8 раза в гидрировании всех указанных субстратов, чем 1 мас. % Pd/C. Значения ТОФ реакций на 1 мас. % Pd/HA уменьшаются в ряду акриловая кислота > 1-гексен ≈ аллиловый спирт > циклогексен ≈ метакриловая кислота ≈ кротоновая кислота > > коричная кислота; для реакций на 1 мас. % Pd/C – в последовательности: акриловая кислота ≈ 1-гексен > аллиловый спирт > циклогексен > метакриловая кислота > кротоновая кислота ≈ коричная кислота. Из данных Таблицы 6.5 можно видеть, что образцы проявляют разную каталитическую активность по отношению к одному и тому же

субстрату, что указывает на различия в структурных особенностях катализаторов. В целом, Pd/C в 1,5–2,8 раза менее чувствителен к изменению природы субстрата, чем Pd/HA. Линейная взаимосвязь между константами скорости реакций обоих образцов (Рисунок 6.7) указывает на одинаковый механизм гидрирования использованных нами непредельных органических соединений.

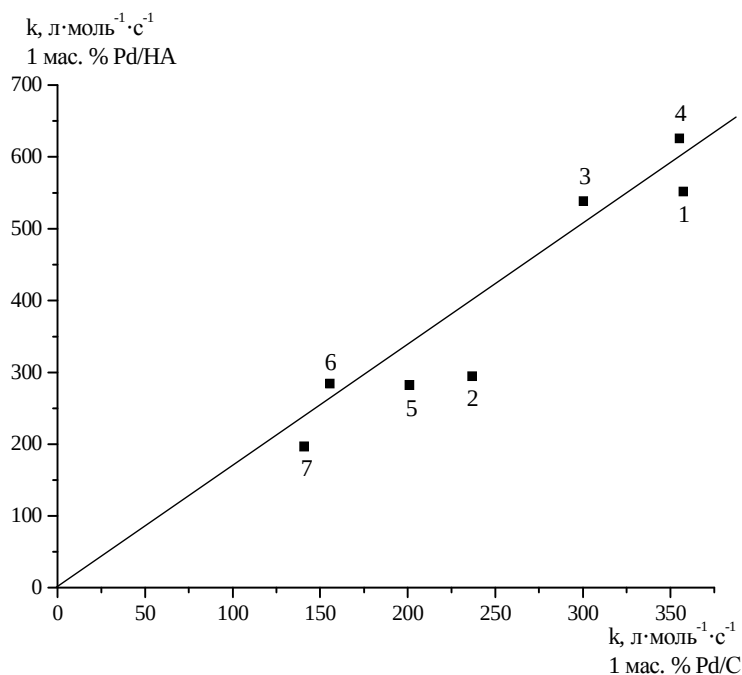


Рисунок 5.7. Взаимосвязь констант скорости реакции гидрирования на 1 мас. % Pd/C и констант скорости реакции на 1 мас. % Pd/HA: 1 – циклогексен, 2 – 1-гексен, 3 – аллиловый спирт, 4 – акриловая кислота, 5 – метакриловая кислота, 6 – кротоновая кислота, 7 – коричная кислота. Стандартный коэффициент корреляции по Пирсону (R) составил 0,95.

Определяющим фактором восстановления двойной связи является её пространственное положение в углеродной цепи и наличие заместителей при ней. Так, связь $C=C$ легче гидрируется в соединениях с наиболее стерически доступным её положением в молекуле: в 1-гексене, аллиловом спирте и акриловой кислоте (Таблица 6.5, поз. 2–4), по сравнению с более закрытой двойной связью в циклогексене, метакриловой, кротоновой и коричной кислотах (Таблица 6.5, поз. 1, 5–7). Наличие заместителей при связи $C=C$

затрудняет координацию непредельных соединений на активных центрах, что отражается на скорости реакции гидрирования.

Следует отметить, что выход целевых продуктов гидрирования алкенов, согласно данным ГЖХ, является количественным. Для сопоставления характеристик изучаемого образца с параметрами других катализаторов, нами было проведено гидрирование выше указанного ряда алкенов на катализаторе на основе ZnO, модифицированного полиэтиленгликолем (1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO). Высокий выход в гидрировании непредельных органических соединений оказался преимуществом 1 мас. % Pd/HA перед 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO [450], наряду с большей активностью первого катализатора, имевшей место в большинстве случаев (Рисунок 6.8).

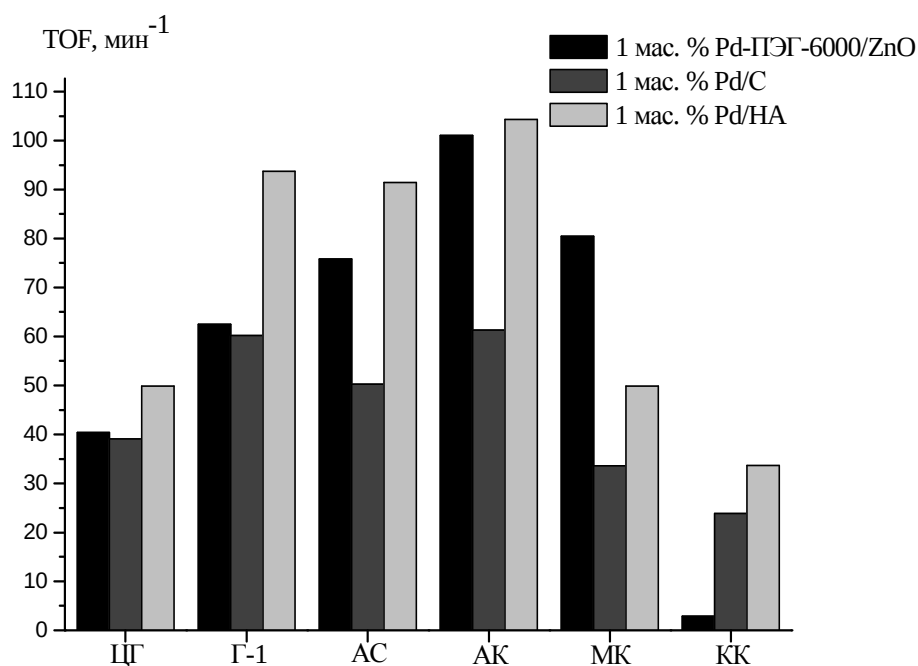


Рисунок 6.8. Активность образцов 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO, 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA в реакции гидрирования непредельных органических соединений [450]: ЦГ – циклогексен, Г-1 – 1-гексен, АС – аллиловый спирт, АК – акриловая кислота, МК – метакриловая кислота, КК – коричная кислота.

Таким образом, исследуемые платино- и палладийсодержащие УНМ показывают высокую каталитическую активность и стабильность в реакции

гидрирования непредельных органических соединений по сравнению с традиционным катализатором. При одинаковом механизме протекания реакции образец Pd/HA более чувствителен к природе субстратов, чем Pd/C.

6.1.2. Реакционная способность непредельных органических соединений в гидрировании: квантово-химический подход

В Таблице 6.6 представлены результаты квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/сс-pVTZ/PCM) в газовой фазе и в среде растворителя (этанол) молекул непредельных органических соединений: 1-гексена, циклогексена, аллилового спирта, акриловой, метакриловой, кротоновой и коричной кислот, отличающихся положением связи C=C в углеродном скелете и наличием заместителей разной природы у атомов углерода при двойной связи.

Анализ энергий граничных орбиталей непредельных соединений (Таблица 6.6) показал, что в сольватированных молекулах имеет место небольшое понижение значений энергий граничных орбиталей по сравнению с газовой фазой.

Растворитель создает дополнительную поляризацию молекул, что можно наблюдать по значениям дипольного момента. Чем больше дипольный момент молекулы непредельного соединения в газовой фазе, тем больше его значение возрастает у сольватированной формы алкена. Связь C=C во всех рассматриваемых субстратах в среде этанола немного разрыхляется, что способствует её более легкому разрыву при гидрировании.

В Таблице 6.6 приведены натуральные заряды на атомах углерода связи C=C и суммарный заряд на этой связи ($\Sigma q(C=C)$). Атом углерода при двойной связи, соединенный с функциональной группой или радикалом в случае 1-гексена, обозначен C1. Как правило, заряд на атоме C1 менее отрицателен, чем у другого атома при связи C=C (C2). В сольватированных молекулах 1-гексена, циклогексена, аллилового спирта заряды на атомах углерода становятся более отрицательными. В связи с этим более отрицательным

становится суммарный заряд на связи C=C. В случае сольватации акриловой, метакриловой и кротоновой кислот наблюдается перераспределение электронной плотности и, соответственно, зарядов на атомах углерода при двойной связи, но суммарный заряд практически не меняется.

Таблица 6.6

**Энергетические, электронные и геометрические характеристики
непредельных органических соединений**

Соединение	Среда	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$ $E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$	$q(\text{C1})$	$q(\text{C2})$	$\Sigma q(\text{C}=\text{C})$	$l(\text{C}=\text{C}), \text{\AA}$	μ, D
1-Гексен	газовая фаза	-7,085 0,260	-0,154	-0,387	-0,541	1,327	0,45
	этанол	-7,158 0,182	-0,155	-0,403	-0,558	1,328	0,60
Циклогексен	газовая фаза	-6,633 0,462	-0,185	-0,185	-0,370	1,330	0,32
	этанол	-6,694 0,419	-0,191	-0,191	-0,382	1,331	0,45
Аллиловый спирт	газовая фаза	-7,259 -0,134	-0,179	-0,370	-0,549	1,325	1,59
	этанол	-7,358 -0,194	-0,189	-0,377	-0,566	1,327	1,98
Акриловая кислота	газовая фаза	-7,884 -1,725	-0,282	-0,306	-0,588	1,328	2,11
	этанол	-8,033 -1,725	-0,319	-0,269	-0,588	1,329	2,74
Метакриловая кислота	газовая фаза	-7,628 -1,491	-0,118	-0,287	-0,405	1,331	1,80
	этанол	-7,635 -1,546	-0,287	-0,119	-0,406	1,332	2,33
Кротоновая кислота	газовая фаза	-7,659 -1,406	-0,344	-0,056	-0,400	1,332	1,97
	этанол	-7,658 -1,472	-0,358	-0,040	-0,398	1,333	2,53
Коричная кислота	газовая фаза	-6,792 -2,170	-0,304	-0,109	-0,413	1,340	3,18
	этанол	-6,772 -2,216	-0,320	-0,098	-0,418	1,342	4,13

В качестве индекса реакционной способности непредельных соединений в гидрировании можно использовать суммарный заряд на связи

C=C. В работе [451] было установлено, что при активации водорода нульвалентным палладием в молекуле H_2 происходит разрыв связи с образованием хемосорбированных атомов водорода с частичным положительным зарядом. Исходя из этого, можно предположить, что скорость реакции гидрирования непредельных соединений будет уменьшаться в ряду: акриловая кислота > аллиловый спирт > 1-гексен > коричная кислота > метакриловая кислота > кротоновая кислота > циклогексен. Однако данный ряд не совсем соответствует экспериментальным данным гидрирования этих соединений (Таблица 6.5), что указывает на влияние других факторов: сольватационного, стерического.

В Таблице 6.7 представлены энергетические параметры сольватации молекул непредельных органических соединений. Рассчитанные по формуле (4.3) энергии сольватации молекул непредельных органических соединений (E_C) имеют отрицательные значения. При этом значения E_C молекул 1-гексена и циклогексена минимальны, что, по-видимому, связано с их неполярной природой и отсутствием полярных функциональных групп. Малые значения E_C указывают на более слабую их сольватацию по сравнению с другими непредельными соединениями. Из данных Таблицы 6.7 видно, что при переходе вещества из газовой фазы в среду растворителя наблюдается выделение тепла ($\Delta H_C < 0$). Энтальпия вносит наибольший вклад в свободную энергию Гиббса. Изменение энтропии имеет небольшое, в большинстве случаев, положительное значение ($\Delta S_C > 0$), что связано с упорядочиванием молекул в окружении растворителя. Это приводит к небольшим изменениям валентных углов и длин связей в полярных функциональных группах, соединенных с двойной связью. Молекулы неполярных циклогексена ($\Delta S_C \approx 0$) и 1-гексена ($\Delta S_C < 0$) в окружении растворителя менее упорядочены по сравнению с молекулами других непредельных органических соединений.

Энергетические параметры сольватации непредельных органических соединений в этаноле при T = 298 K*

Соединение	E_C , кДж·моль ⁻¹	ΔH_C , кДж·моль ⁻¹	ΔS_C , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_C , кДж·моль ⁻¹
Гексен-1	-3,42	-4,19	-0,11	-4,16
Циклогексен	-2,70	-3,44	0,07	-3,36
Аллиловый спирт	-15,75	-15,94	0,30	-14,31
Акриловая кислота	-17,07	-17,61	0,55	-17,97
Метакриловая кислота	-16,38	-17,13	0,92	-17,34
Кротоновая кислота	-18,38	-19,12	0,11	-19,17
Коричная кислота	-22,47	-23,05	0,18	-23,07

Примечание. * $\Delta H_C = E_C + \Delta ZPE$; ΔS_C и ΔG_C рассчитывали по формуле, аналогичной (4.3).

На основании результатов квантово-химического моделирования молекул непредельных органических соединений с учетом неспецифической сольватации можно сделать вывод, что реакционная способность в гидрировании рассматриваемых алкенов определяется преимущественно суммарным зарядом на реакционном центре, что отражает линейная зависимость между логарифмом константы скорости реакции их гидрогенизации на катализаторе 1 мас. % Pd/HA и суммарным зарядом на связи C=C (Рисунок 6.9). Однако сольватация также вносит свой вклад: чем более отрицательные значения $\Sigma q(C=C)$ и чем меньше энергия сольватации непредельного соединения, тем выше скорость реакции его гидрирования. Нами получена полилинейная модель логарифма константы скорости гидрирования непредельных соединений, включающая вклады суммарного заряда на двойной связи алкенов и энергии их сольватации. Указанная модель имеет следующий вид:

$$\ln k = (4,16 \pm 0,11) - (3,93 \pm 0,21) \cdot \Sigma q_{C=C} + (0,005 \pm 0,003) \cdot E_C, r = 0,992 \quad (6.1).$$

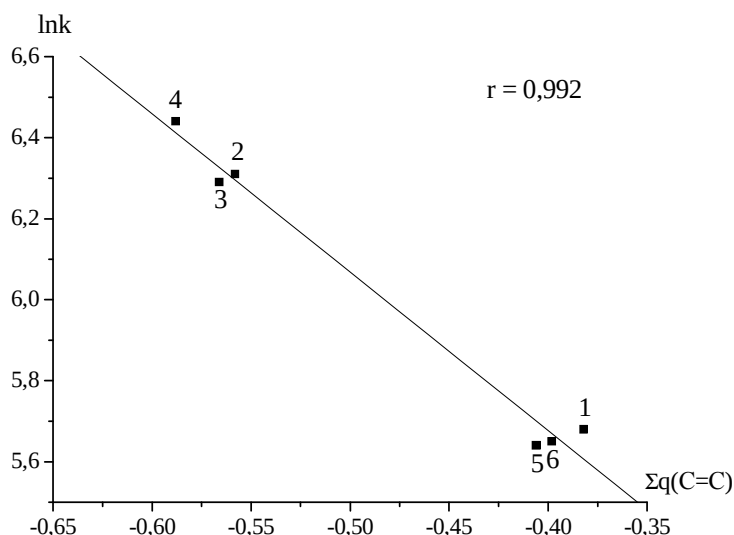


Рисунок 6.9. Зависимость логарифма константы скорости реакции гидрирования непредельных соединений на 1 мас. % Pd/HA от суммарного заряда на связи C=C: 1 – циклогексен, 2 – 1-гексен, 3 – аллиловый спирт, 4 – акриловая кислота, 5 – метакриловая кислота, 6 – кротоновая кислота.

Таким образом, с применением квантово-химических расчетов получены энергетические, электронные и геометрические характеристики ряда непредельных органических соединений в газовой фазе и в этаноле. Изучение влияния растворителя на энергетические, электронные и геометрические характеристики исследуемых соединений показало, что появляется дополнительная поляризация молекул, в результате которой происходит перераспределение электронной плотности на реакционном центре соединений – связи C=C, значения длин связей и углов изменяются мало. Вычислены энергетические параметры неспецифической сольватации исследуемых молекул в этаноле. Показано, что при переходе вещества из газовой фазы в среду растворителя наблюдается выделение тепла ($\Delta H_C < 0$). Энтальпия вносит наибольший вклад в ΔG сольватации. Получено уравнение, позволяющее для непредельных органических соединений близкого строения прогнозировать скорость гидрирования в аналогичных условиях проведения реакции.

6.2. Гидрогенизационное аминирование в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов

Металлсодержащие УНМ, полученные нами в данной работе, были исследованы в качестве катализаторов реакции гидрогенизационного аминирования альдегидов первичными аминами. В указанной реакции могут быть получены вторичные и третичные амины несимметричного строения [363, 364, 452], представляющие интерес для разных областей применения. Помимо этого, в ходе гидроаминирования образуются азометины – полупродукты реакции, также представляющие большой практический интерес, вследствие того, что они могут проявлять жидкокристаллические свойства [453–455], биологическую активность [456–458] и др. [458]. Прогнозирование биологической активности ряда алкилиденанилинов и вторичных аминов, получаемых из них, выполнено в работах [459–462], показано, что преимущественно они могут проявлять ингибирующую активность в отношении ацетилхолина и бета-адренорецепторов. Экспериментальное и теоретическое (с применением квантово-химических расчетов) изучение гидрогенизационного аминирования алифатических и гетероароматических альдегидов анилином и его замещенными аналогами проведено в работах [362, 463–468]. Установлено, что по этой реакции в мягких условиях в присутствии палладиевых катализаторов (Pd/C) могут быть получены вторичные амины различного строения. В качестве промежуточного продукта в этой реакции образуется азометин (основание Шиффа), что подтверждено методом ^1H ЯМР спектроскопии. А квантово-химическое моделирование молекул азометинов, показало, что заместители в углеводородном радикале в α -положении по отношению к связи $\text{C}=\text{N}$ и электронодонорные группы в ароматическом кольце амина приводят к увеличению суммарного заряда на реакционном центре $\text{C}=\text{N}$ и росту скорости гидроаминирования. Получены уравнения зависимости эффективной константы скорости реакции от суммарного заряда на связи

$C=N$, которые можно использовать для прогнозирования скорости гидрирования азометинов в сопоставимых условиях.

В качестве реагентов для гидрогенизационного аминирования нами были выбраны пропаналь и 4-аминобензойная кислота (Схема 6.1), последняя сама, являясь витаминоподобным веществом, входит в состав целого ряда лекарственных средств, на её основе получают азокрасители и различные производные. Реакция гидроаминирования протекает через образование азометина, содержащего связь $C=N$, в результате конденсации между пропаналем и 4-аминобензойной кислотой с дальнейшим его восстановлением до вторичного амина. Для данной реакции характерно наличие таутомерного равновесия азометин $\leftrightarrow$ енамин, которое для данной системы экспериментально (ЯМР) и теоретически (компьютерное моделирование) изучено в работах [362, 466], и доказано, что в растворе (растворитель – этанол) присутствуют оба таутомера с преобладанием азометиновой формы.

В результате проведения гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой были получены каталитические характеристики платино- и палладийсодержащих УНМ, а также кинетические параметры реакции, представленные в Таблице 6.8. Там же результаты исследования ряда образцов сопоставлены с результатами, полученными при проведении гидроаминирования пропаналя на катализаторах 20 мас. % Pt/C (E-ТЕК) и 1 мас. % Pd/C.

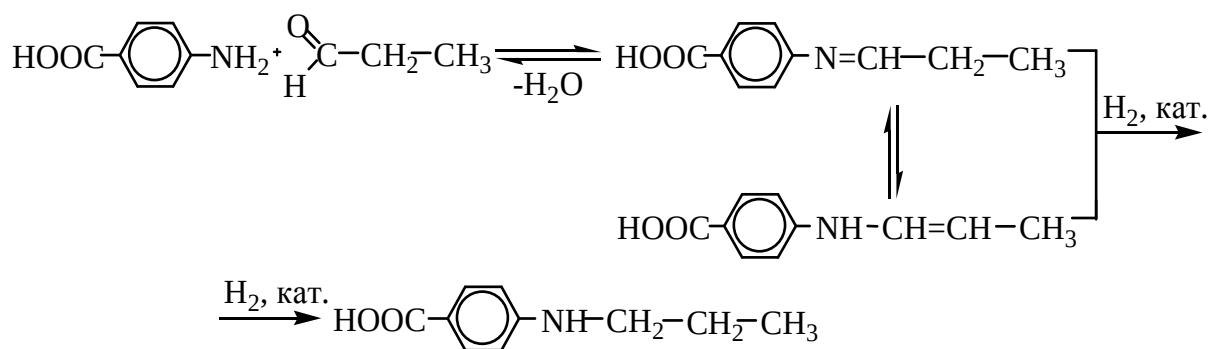


Схема 6.1. Реакция гидрогенизационного аминирования пропаналь 4-аминобензойной кислотой.

Таблица 6.8

**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	ТОФ, 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	5	4–5	87	16
13	Pt/НА	10	4–5	32	6
14	Pt/НА	15	4–5	10	2
15	Pt/НА	20	4–5	15	3
16	Pt/НА	25	4–5	23	4
17	Pt/C (E-ТЕК)	20	2,5	13	2
Pd/УНМ					
18	Pd/НА	1	4–5	88	17
19	Pd/НА	3	4–5	63	14
20	Pd/НА	6	4–5	32	7
21	Pd/НА	10	4–5	31	7
22	Pd/НА	15	4–5	20	4
23	Pd/ГСМ(ЭДА)	5	3–6	16	4
24	Pd/ГСМ(ДЭТА)	5	3–6	23	5
25	Pd/ГСМ(ТЭТА)	5	3–6	30	5
26	Pd/ФЧ	1	–	1	0,2
27	Pd/C	1	–	24	5

Условия реакции: 2 ммоль пропаналя, 2 ммоль 4-аминобензойной кислоты, 25 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

Примечание. * Использовали 20 мг катализатора.

Pt/УНМ (Таблица 6.8, поз. 1–16) проявили каталитическую активность в гидрогенизационном аминировании (Рисунок 6.10) и показали активность, близкую к таковой коммерческого катализатора Pt/C (Е-ТЕК) (Таблица 6.8, поз. 17). Более 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 6.8, поз. 6–8, 10, 12, 13 и 16 соответственно). Наиболее активный 5 мас. % Pt/НА – образец с небольшим массовым содержанием металла, для гидроаминирования пропаналя в его присутствии наблюдается самая высокая константа скорости реакции. У образцов на основе МСУНТ увеличение содержания платины в 5 раз приводит к снижению активности и константы скорости реакции в 1,5 раза (Таблица 6.8, ср. поз. 1 и 2). Аналогичная ситуация наблюдается для Pt/УНВ с диаметром нановолокон 100–200 нм (Таблица 6.8, ср. поз. 4 и 5).

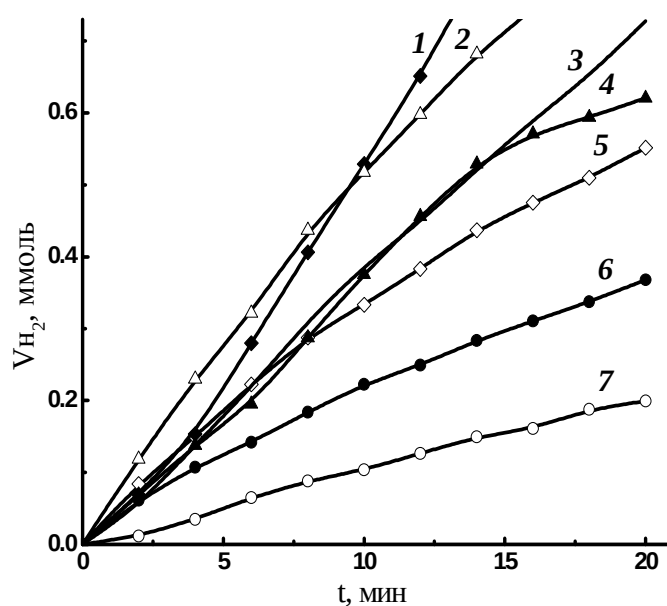


Рисунок 6.10. Кривые поглощения водорода при гидрогенизационном аминировании пропаналя 4-аминобензойной кислотой в присутствии катализаторов 20 мас. % Pt/C (Е-ТЕК) (1), 22,6 мас. % Pt/УНТ (2), 24,1 мас. % Pt/УНВ (3), 26,6 мас. % Pt/УНВ (4), 10 мас. % Pt/ФС (5), 5 мас. % Pt/УНВ (6), 4,4 мас. % Pt/УНТ (7). Условия реакции см. под Таблицей 6.8.

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 (Рисунок 6.11), что реакция протекает быстрее в присутствии катализаторов с размером металлочастиц 4–5 нм и 5–7 нм, что согласуется со сказанным выше в разделе 4.1.1.

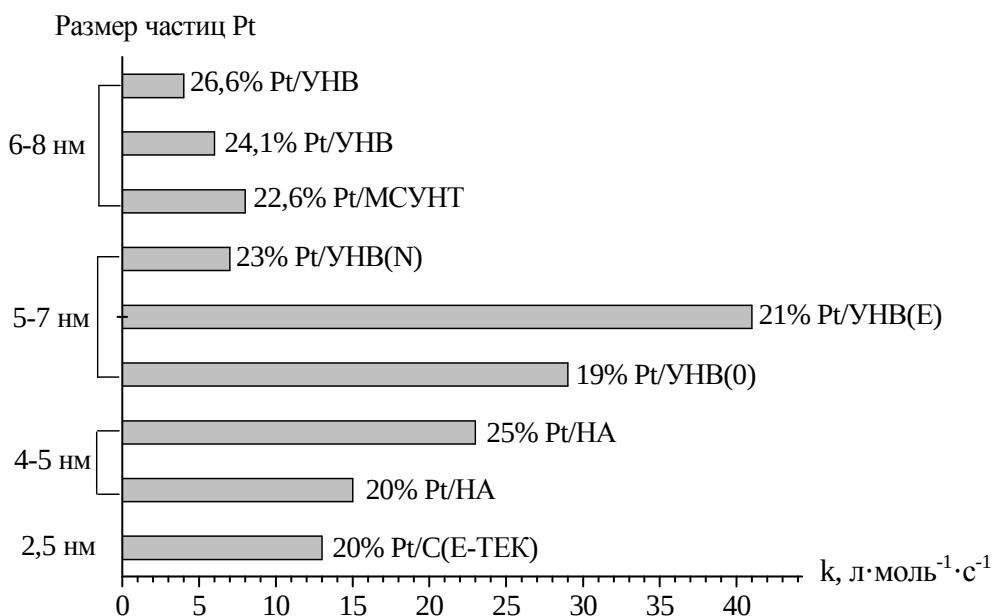


Рисунок 6.11. Влияние размера частиц платины в катализаторах Pt/УНМ на значения константы скорости реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой.

Палладийсодержащие УНМ (Таблица 6.8, поз. 18–26), за исключением 1 мас. % Pd/ФЧ, оказались более активными в гидроаминировании по сравнению с Pt/УНМ. Аналогичное соотношение активности платиновых и палладиевых катализаторов ранее наблюдалось нами, при гидрировании нитробензола. Образец 1 мас. % Pd/НА активнее аналога на основе активированного угля в 2 раза, а константа скорости реакции с участием Pd/НА выше в 2,6 раза (Таблица 6.8, ср. поз. 18 и 27). Наиболее активным оказался 1 мас. % Pd/НА. С увеличением содержания палладия на наноалмазах и уменьшением удельной поверхности образцов константа

скорости и TOF снижаются (Таблица 6.8, ср. поз. 18–22, Рисунок 6.12). Одинаковую с 1 мас. % Pd/C каталитическую активность показали образцы на основе функционализированных аминами (ДЭТА и ТЭТА) ГСМ (Таблица 6.8, ср. поз. 24, 25 и 27).

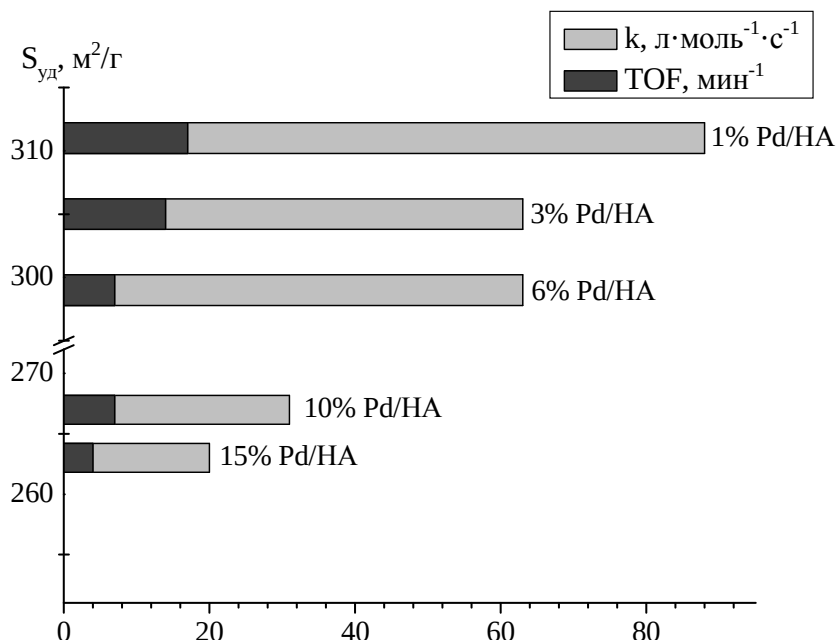


Рисунок 6.12. Влияние удельной поверхности катализаторов Pd/HA на значения константы скорости и TOF реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой.

В целом, исследуемые образцы были каталитически менее активны в гидрогенизационном аминировании, чем в гидрировании нитробензола, нитроаренов и непредельных органических соединений (ср. Таблицу 6.8 с Таблицами 4.1, 4.3, 4.5, 6.1, 6.2 и 6.5). 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.

6.3. *One-pot* синтез 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазинов

6.3.1. Восстановительная циклизация нитрофеноксикетогексанонов в присутствии палладиевых катализаторов

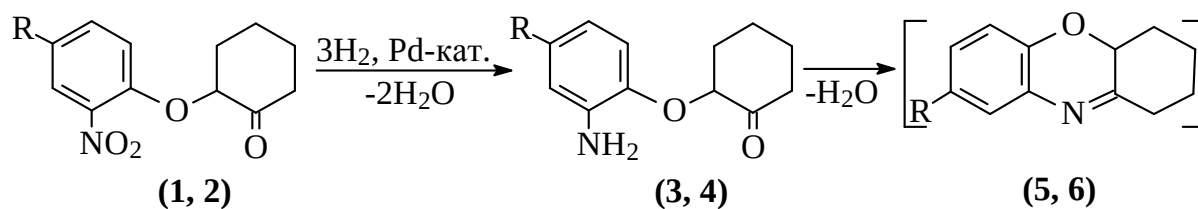
Гексагидрофеноксазины находят применение в качестве структурных фрагментов соединений, проявляющих биологическую активность. Их синтез может быть осуществлен несколькими способами, описанными в работах [469–473], однако особый интерес представляет восстановительная циклизация нитрофеноксикетонов в присутствии катализаторов (Pd/C, Pt/C, никель Ренея), используемая для получения 3,4-дигидро-1,4-бензоксазинов [474–478], к структурному типу которых относятся гексагидрофеноксазины. Именно этот, ранее не изученный способ синтеза 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазинов, был применен нами для их получения.

Катализаторы 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C использовали для проведения *one-pot* процесса, представлявшего собой восстановительную циклизацию нитрофеноксикетогексанонов (**1** и **2**), идущую через образование аминфеноксикетогексанонов (**3** и **4**) и промежуточного продукта – азометина (**5** и **6**) [355]. В результате каталитического гидрирования нитрогруппы с последующим внутримолекулярным восстановительным аминированием были получены *цис*- и *транс*-изомеры 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазина (**7**) и 8-метил-2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазина (**8**), с преобладанием *транс*-изомеров (Схема 6.2).

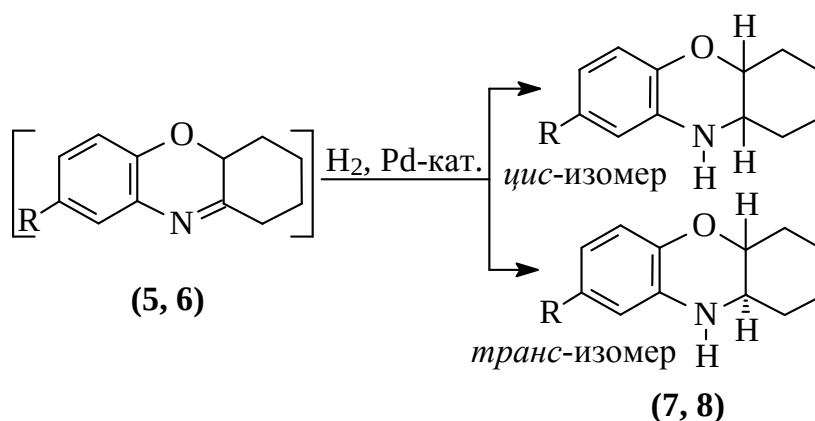
В указанной реакции активным оказался образец 1 мас. % Pd/HA (Таблица 6.9, Рисунок 6.13), на нем получены 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазины с количественными выходами, их строение подтверждено методом ЯМР. Соотношение *цис*-/*транс*-стереоизомеров 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазины составило 1:3 в случае, когда в качестве исходного реагента использовали 2-(2-нитрофенокси)циклогексанон, и 3:1 – в случае исходного 2-(2-нитро-4-метилфенокси)циклогексанона. Возможно, разница в соотношении стереоизомеров связана со стерическим влиянием метильной группы при координации молекул субстрата на активных центрах

катализатора. На 1 мас. % Pd/C синтез 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов также протекает с образованием целевых продуктов и с таким же соотношением *цис*-/*транс*-изомеров, как на 1 мас. % Pd/HA, однако активность катализатора (TOF = 26 мин⁻¹) в три раза меньше по сравнению с 1 мас. % Pd/HA (TOF = 80 мин⁻¹).

1 стадия



2 стадия



R: H (1, 3, 5, 7), CH₃ (2, 4, 6, 8)

Схема 6.2. Синтез 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов.

Таблица 6.9

**Восстановительная циклизация нитрофеноксикиклогексанонов
на 1% Pd/HA**

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

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

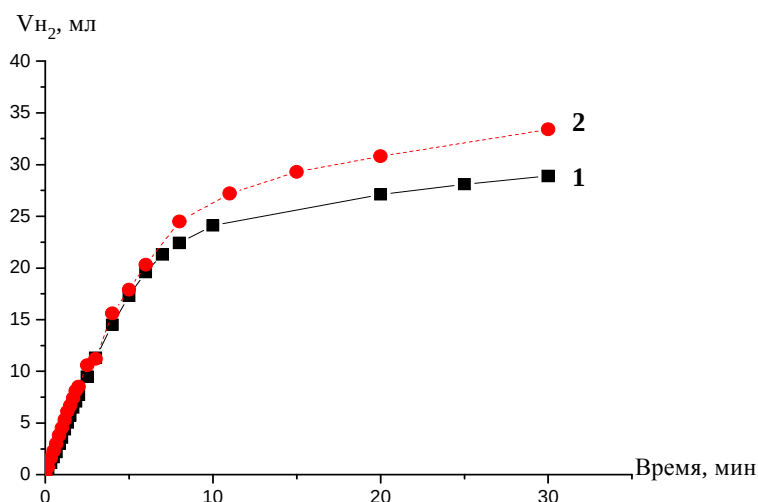


Рисунок 6.13. Кривые поглощения водорода в гидрировании нитрофеноксициклогексанонов **1** и **2** в присутствии 1 мас. % Pd/HA.

Таким образом, палладийсодержащие катализаторы, как традиционные, так и новые — на основе углеродных наноматериалов могут быть использованы для получения 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов *one-pot* методом восстановительной циклизации соответствующих нитрофеноксициклогексанонов молекулярным водородом, при этом катализатор на основе наноалмазов демонстрирует в 3 раза большую активность в указанном процессе в сравнении с Pd/C.

6.3.2. Квантово-химическое моделирование восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов

Проведено квантово-химическое моделирование (DFT/B3LYP/сс-рVTZ) реакции восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов (Схема 6.2) в среде этанола, метанола, циклогексана, толуола и анилина в рамках континуальной модели растворителя PCM (Таблицы 6.10 и 6.11). Растворитель способствует дополнительной поляризации молекул, при этом полярные растворители оказывают более сильное влияние на энергетические и электронные характеристики исследуемых молекул. Введение метильного заместителя в ароматическое кольцо не оказывает существенного влияния на структуру молекул, их энергетические и электронные характеристики.

Таблица 6.10

Энергетические и электронные характеристики соединений 1–6

Характеристики	Среда	Молекулы					
		1	2	3	4	5	6
$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	газовая фаза	–6,782	–6,679	–5,568	–5,495	–6,024	–5,855
	этанол	–6,753	–6,579	–5,783	–5,718	–6,202	–6,042
	метанол	–6,753	–6,579	–5,788	–5,722	–6,205	–6,046
	циклогексан	–6,765	–6,623	–5,644	–5,573	–6,086	–5,920
	толуол	–6,763	–6,615	–5,660	–5,590	–6,100	–5,934
	анилин	–6,756	–6,588	–5,741	–5,674	–6,166	–6,005
$E_{\text{НСМО}}$, эВ	газовая фаза	–2,391	–2,405	–1,158	–1,117	–1,222	–1,178
	этанол	–2,619	–2,598	–1,235	–1,208	–1,363	–1,330
	метанол	–2,623	–2,602	–1,238	–1,211	–1,366	–1,334
	циклогексан	–2,475	–2,464	–1,171	–1,135	–1,267	–1,228
	толуол	–2,493	–2,479	–1,176	–1,141	–1,278	–1,240
	анилин	–2,576	–2,555	–1,210	–1,181	–1,333	–1,299
μ , D	газовая фаза	2,28	5,17	2,24	2,16	2,31	1,98
	этанол	3,20	7,32	3,12	3,04	3,19	2,71
	метанол	3,21	7,37	3,12	3,04	3,21	2,73
	циклогексан	2,61	5,92	2,52	2,43	2,65	2,26
	толуол	2,68	6,08	2,58	2,49	2,72	2,32
	анилин	3,01	6,89	2,91	2,82	3,03	2,58
Суммарный заряд*	газовая фаза	–0,221	–0,222	0,014	0,016	–0,121	–0,121
	этанол	–0,261	–0,269	–0,016	–0,019	–0,135	–0,135
	метанол	–0,261	–0,269	0,016	0,018	–0,136	–0,137
	циклогексан	–0,237	–0,240	0,014	0,017	–0,126	–0,126
	толуол	–0,239	–0,244	0,014	0,016	–0,126	–0,128
	анилин	–0,254	–0,261	0,015	0,018	–0,132	–0,133
Форма цикла		кресло	кресло	кресло	кресло	твист	твист

Примечание. * Приведены суммарные заряды на NO₂-группе для 1 и 2, на NH₂-группе для 3 и 4, на связи C=N для 5 и 6.

Таблица 6.11

Энергетические параметры *цис*- и *транс*-изомеров 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов

Среда	E _{ВЗМО} , эВ	E _{НСМО} , эВ	μ, D	ΔE _{отн} , ккал·моль ⁻¹	
				без учета ZPE	с учетом ZPE
транс-изомер 7					
газовая фаза	−5,326	0,009	3,09	0	0
этанол	−5,462	−0,205	3,91	0	0
метанол	−5,465	−0,210	3,93	0	0
циклогексан	−5,356	−0,051	3,24	0	0
толуол	−5,368	−0,069	3,32	0	0
анилин	−5,429	−0,168	3,71	0	0
цис-изомер 7					
газовая фаза	−5,249	0,036	2,63	0,39	0,09
этанол	−5,379	−0,180	3,83	1,15	1,28
метанол	−5,383	−0,185	3,85	1,15	1,28
циклогексан	−5,289	−0,035	3,05	1,08	1,26
толуол	−5,300	−0,052	3,14	1,09	1,27
анилин	−5,350	−0,134	3,59	1,14	1,29
транс-изомер 8					
газовая фаза	−5,206	0,054	2,92	0	0
этанол	−5,390	−0,207	3,71	0	0
метанол	−5,394	−0,212	3,73	0	0
циклогексан	−5,233	−0,019	3,40	0	0
толуол	−5,238	−0,035	3,51	0	0
анилин	−5,354	−0,160	3,50	0	0
цис-изомер 8					
газовая фаза	−5,152	0,054	2,44	0,32	0,12
этанол	−5,292	−0,162	3,60	1,31	1,27
метанол	−5,295	−0,166	3,63	1,32	1,27
циклогексан	−5,196	−0,017	2,84	−0,19	−0,24
толуол	−5,207	−0,033	2,92	−0,17	−0,29
анилин	−5,262	−0,116	3,36	1,30	1,25

Транс-изомеры соединений **7** и **8** более устойчивы по сравнению с *цис*-изомерами (Таблица 6.11, см. $\Delta E_{\text{отн}} = E_{\text{транс}} - E_{\text{цис}}$) и их устойчивость возрастает при учете в расчетах влияния растворителя. Исключением является *цис*-изомер **8** в среде неполярных растворителей толуола и циклогексана (без учета поправки на ZPE). Для *транс*-изомеров молекул гексагидроксофеноксазинов характерны более низкие значения энергий ВЗМО и НСМО, чем для *цис*-изомеров. На данном основании можно предполагать, что в процессе *цис-транс*-изомеризации будут преобладать *транс*-изомеры (Таблица 6.11).

Рассчитаны изменения полной энергии отдельных стадий исследуемой реакции восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов (Схема 6.2) для двух случаев: 1) реакция протекает с участием молекулярного водорода (H_2) и 2) реакция протекает с атомарным водородом (H) (Таблица 6.12).

Таблица 6.12

**Энергии стадий реакции восстановительной циклизации
нитрофеноксициклогексанонов с молекулярным водородом и
с атомарным водородом в газовой фазе и с учетом влияния растворителей**

Реакция		ΔE , ккал·моль ⁻¹					
		газовая фаза	этанол	метанол	циклогексан	толуол	анилин
2-(2-нитрофенокси)циклогексанон							
+H ₂	1 стадия	-110,7	-119,6	-119,7	-114,2	-114,9	-118,1
	2 стадия	-27,4	-27,2	-27,2	-27,3	-27,3	-27,2
		-27,0*	-28,4	-28,4	-28,4	-28,4	-28,4
+H	1 стадия	-441,4	-450,5	-450,6	-445,1	-445,8	-449,0
	2 стадия	-137,7	-137,5	-137,5	-137,6	-137,5	-137,5
		-137,3	-138,7	-138,7	-138,6	-138,6	-138,7
2-(2-нитро-4-метилфенокси)циклогексанон							
+H ₂	1 стадия	-112,0	-120,1	-120,2	-115,3	-115,9	-118,8
	2 стадия	-27,3	-27,0	-27,0	-27,1	-27,1	-27,0
		-27,0	-28,3	-28,3	-26,9	-26,9	-28,3
+H	1 стадия	-442,7	-451,0	-451,1	-446,1	-446,7	-449,7
	2 стадия	-137,5	-137,5	-137,3	-137,4	-137,3	-137,3
		-137,2	-138,7	-138,6	-137,2	-137,2	-138,6

Примечание. * Полужирным курсивом указаны значения энергий для реакции с образованием *транс*-изомера.

По значениям изменений энергии ($\Delta E = E_{\text{прод.}} - E_{\text{реак.}}$, Рисунки 6.14 и 6.15) видно, что протекание реакции более выгодно с атомарным водородом, чем с молекулярным. Учет растворителя по-разному влияет на ΔE стадий реакции. В первой стадии значение ΔE в растворителях понижается по сравнению с газовой фазой в реакциях и с молекулярным, и с атомарным водородом: чем полярнее растворитель, тем ниже ΔE реакции. Значения ΔE второй стадии, идущей с образованием *цис*-изомеров, повышаются незначительно. В случае образования *транс*-изомеров происходит понижение ΔE стадии в растворителях по сравнению с газовой фазой. При этом для метилзамещенного соединения **8** ΔE второй стадии в толуоле и циклогексане для *цис*-изомера больше, чем для *транс*-изомера, что указывает на преобладание в смеси продуктов реакции с участием указанного соединения *цис*-изомера. Полученные с применением квантово-химических расчетов результаты согласуются с литературными [472] и экспериментальными данными.

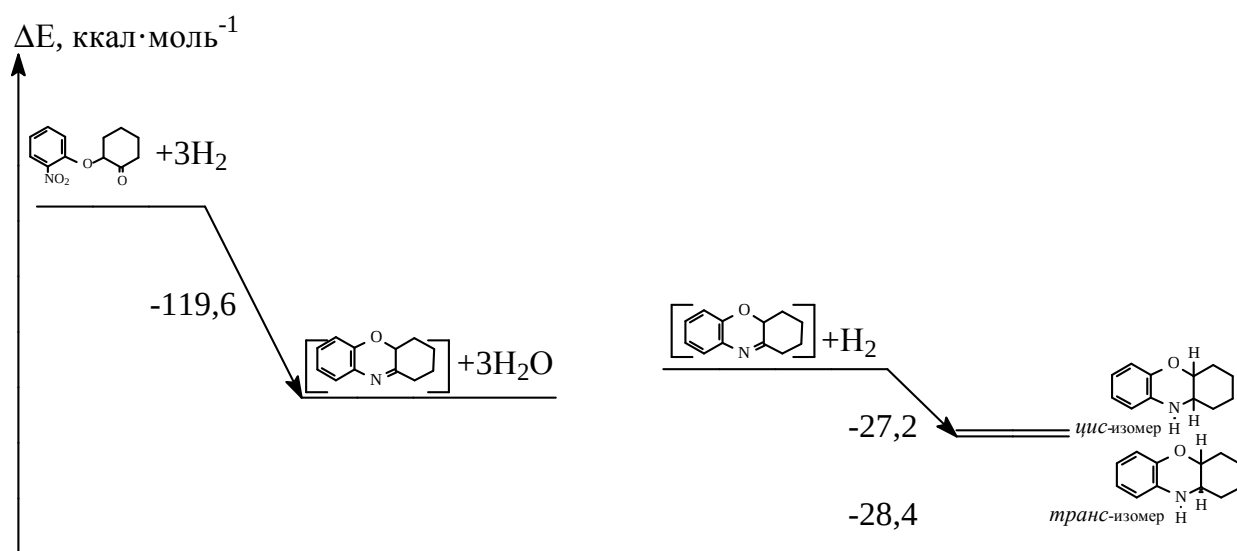


Рисунок 6.14. Энергетический профиль реакции восстановительной циклизации 2-(2-нитрофенокси)циклогексанона молекулярным водородом в этаноле.

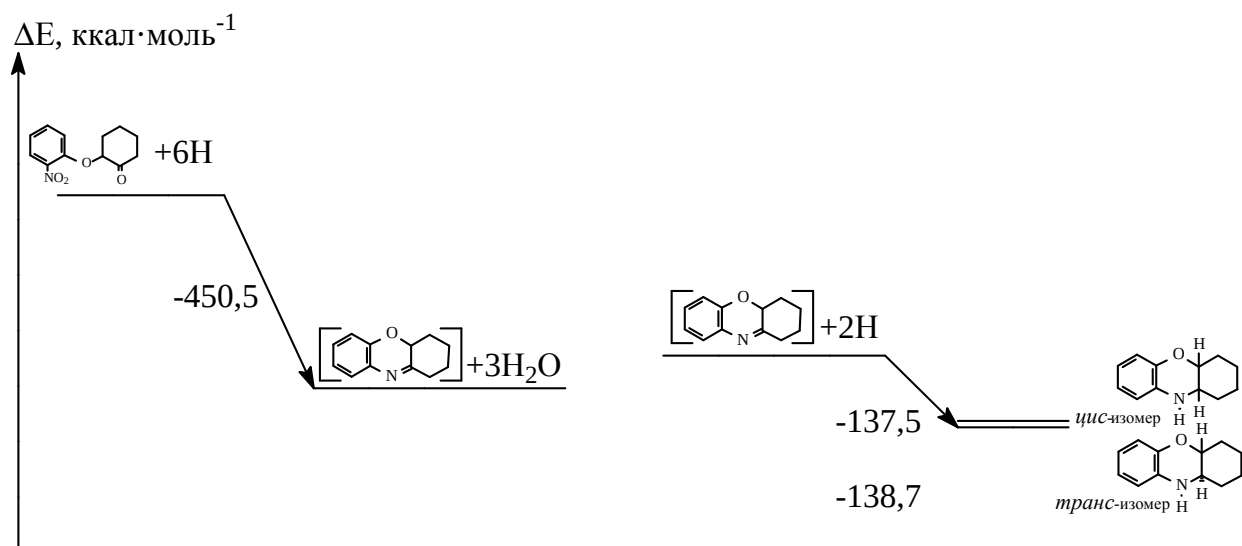


Рисунок 6.15. Энергетический профиль реакции восстановительной циклизации 2-(2-нитрофенокси)циклогексаноноа атомарным водородом в этаноле.

Таким образом, квантово-химическое моделирование реакции восстановительной циклизации нитрофеноксциклогексанонов с учетом растворителей разной природы в континуальной модели показало более сильное влияние полярных растворителей на энергетические и электронные характеристики исследуемых молекул. Растворители способствуют дополнительной поляризации молекул, что также приводит к увеличению полной энергии протекающих стадий реакции. В *цис-транс*-изомерии гексагидрофеноксазинов подтверждено преобладание *транс*-изомера.

6.3.3. Прогнозирование биологической активности 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1Н-феноксазинов с применением PASS Online

Поскольку структурные аналоги гексагидрофеноксазинов проявляют биологическую активность [473, 474], методом компьютерного моделирования с применением Интернет-ресурса PASS Online [385] проведена оценка вероятности наличия фармакологической активности и побочного (токсического) действия на человеческий организм 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1Н-феноксазинов, полученных в реакции *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксциклогексанонов.

В Таблице 6.13 приведены вероятности проявления «активности» (P_a) и «неактивности» (P_i) 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов.

Для изученных соединений характерны следующие виды активности: они являются антагонистами некоторых никотиновых рецепторов, а также агонистами целостности биомембран. Наличие заместителя в ароматическом кольце снижает биологическую активность гексагидрофеноксазина. Вероятные побочные (токсичные) эффекты с активностью выше 0,7 у исследуемых соединений отсутствуют.

Таблица 6.13

Возможные виды фармакологической активности 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов ($P_a > 0,7$)

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	
	P_a	P_i	P_a	P_i
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

Таким образом, на основе 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов могут быть получены разнообразные замещенные производные, обладающие биологической активностью.

6.4. Заключение к Главе 6

Полученные результаты исследования каталитических свойств платино- и палладийсодержащих УНМ в реакции жидкофазного гидрирования непредельных органических соединений разной природы и в реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой в одинаковых экспериментальных условиях показывают их эффективность для использования в качестве катализаторов. Они проявили более высокую активность и селективность в указанных реакциях по сравнению с Pt/C (Е-ТЕК) и Pd/C. Наиболее активными оказались образцы на основе наноалмазов с низким массовым содержанием платины или палладия.

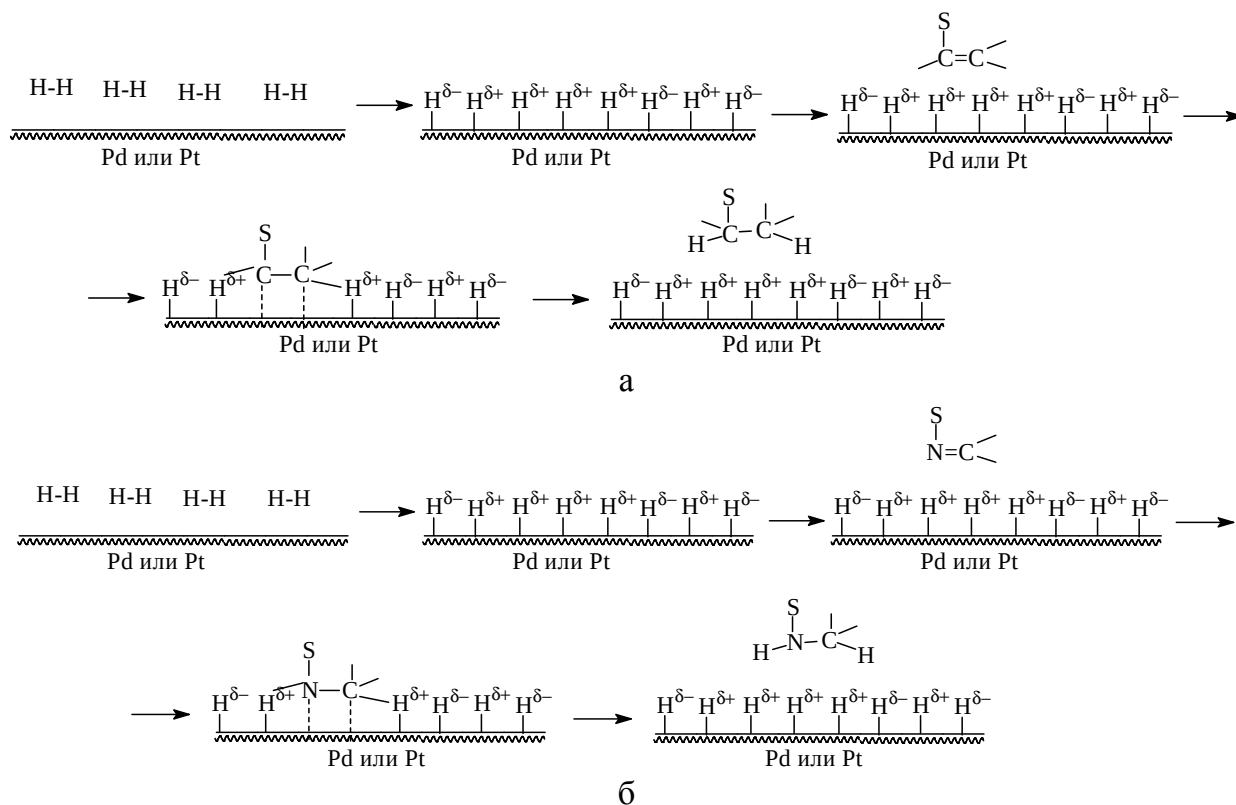


Рисунок 6.16. Схема реакции гидрирования органических соединений, содержащих двойные связи C=C (а) и C=N (б), на платино- и палладийсодержащих катализаторах.

Показано, что восстановление непредельных органических соединений на 1% Pd/НА и 1% Pd/C протекает по одинаковому механизму, схема которого представлена на Рисунке 6.16, а. Важную роль в гидрировании

связи C=C играет ее природа: местоположение в углеродной цепи, наличие функциональных групп. Катализатор 1% Pd/НА более селективен к субстрату, чем 1% Pd/C.

Впервые Pt- и Pd-содержащие УНМ (УНТ, УНВ, ГСМ и НА) использовались в качестве катализаторов реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой. Наибольшая каталитическая активность металлосодержащих УНМ в указанной реакции определяется высокой удельной поверхностью образцов и размером частиц металла 4–7 нм. Исследуемые образцы были менее активны в каталитическом гидрогенизационном аминировании, чем в реакциях гидрирования нитробензола и непредельных органических соединений, что может быть объяснено либо 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. Схема каталитического восстановления связи C=N показана на Рисунке 6.16, б.

В присутствии Pd/НА впервые проведена *one-pot* восстановительная циклизация нитрофеноксикиклогексанонов для получения 2,3,4,4a,10,10a-гексагидро-1*H*-феноксазинов, являющихся основой биологически активных соединений и представляющих интерес для создания новых лекарственных средств. Кроме этого, металлосодержащие УНМ использованы в качестве катализаторов в жидкофазном гидрировании нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и их комплексов.

С применением квантово-химических расчетов субстратов показано, что

- скорость реакции гидрирования непредельных органических соединений тем выше, чем более открыта двойная связь в молекуле алкена, при этом соединения с электронодонорными группами, повышающими суммарный заряд на связи C=C, восстанавливаются быстрее, чем соединения с электроноакцепторными группами;

- получена полилинейная модель зависимости логарифма константы скорости реакции гидрирования непредельных соединений от суммарного

заряда на двойной связи алкенов и энергии их сольватации;

- протекание реакции восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов с образованием гексагидрофеноксазинов более выгодно энергетически в полярных растворителях при участии атомарного водорода, при этом в смеси стереоизомеров гексагидрофеноксазинов преобладает *транс*-изомер.

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 нанодiamondов 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 нанодiamondов 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 дальнейших исследований:

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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Ключеву Михаилу Васильевичу 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/НА и Pd/НА 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 им. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirsch, A. The era of carbon allotropes / A. Hirsch. // Nature. – 2010. – V. 9. – P. 868-871.
2. Елецкий, А.В. Нанотуглеродные материалы. Физико-химические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения / А.В. Елецкий, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев. // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53, № 1. – С. 117-140.
3. Аль-Вадхав, Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х.А. Аль-Вадхав. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 3-18.
4. Куш, С.Д. Фуллереновая чернь: строение, свойства и каталитические приложения / С.Д. Куш, Н.С. Куюнко. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 2 (58). – С. 59-65.
5. Березкин, В.И. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений / В.И. Березкин, И.В. Викторовский, А.Я. Вуль, Л.В. Голубев, В.Н. Петрова, Л.О. Хорошко. // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37. – Вып. 7. – С. 802-210.
6. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков. // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 12-20.
7. Кулакова, И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства / И.И. Кулакова. // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 97-106.
8. Кулакова, И.И. Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов. Химия поверхности наноалмазов / И.И. Кулакова. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 621-628.
9. Подгорный, В.И. Исследование конденсированных продуктов электродугового испарения графита в среде аргона и гелия / В.И. Подгорный,

- С.Д. Куш, А.Н. Яковлев, Л.Н. Блинова. // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81. – Вып. 2. – С. 201-206.
10. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
11. Томишко, М.М. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение / М.М. Томишко, О.В. Демичева, А.М. Алексеев, А.Г. Томишко, Л.Л. Клинова, О.Е. Фетисова. // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 39-43.
12. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191-1231.
13. Ефимов, О.Н. Наноалмазы и катализ / О.Н. Ефимов, Н.Н. Вершинин, В.Ф. Таций, А.Л. Гусев, Н.Ф. Гольдшлегер. // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 6. – С. 98-109.
14. Aleksenskiy, A. The Fundamental Properties and Characteristics of Nanodiamonds. / A. Aleksenskiy, M. Baidakova, V. Osipov, A. Vul'. // Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine / D. Ho. – Springer Science + Business Media, LLC, 2010. – P. 55-77.
15. Dolmatov, V. Yu. Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties / V.Yu. Dolmatov, T. Fujimura. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond / D.M. Gruen et al. – Springer. Printed in the Netherlands, 2005. – P. 217-230.
16. Корольков, В.В. Химическое модифицирование поверхности наноалмазов детонационного синтеза: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Корольков Владимир Владимирович. – М., 2007. – 26 с.
17. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер / пер. с нем. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
18. Савилов, С.В. Физикохимические основы пиролитического синтеза и функционализации углеродных наноструктур: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Савилов Сергей Вячеславович. – Москва, 2018. – 306 с.

19. Апресян, Л.А. Синтез углеродных нановолокон и нанотрубок в реакторе с активированным водородом / Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Т.В. Власова, В.И. Конов, А.А. Климанов, С.В. Терехов. // Журнал технической физики. – 2006 – Т. 76. – Вып. 12. – С. 92-97.
20. Володин, А.А. Углеродные нановолокна и нанотрубки: Каталитический синтез, строение и свойства: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Володин Алексей Александрович. – Черноголовка, 2006. – 135 с.
21. Володин, А.А. Синтез углеродных нановолокон на кластерах платины и исследование каталитических свойств полученных композитов / А.А. Володин, Е.В. Герасимова, Л.А. Фролова, Ю.А. Добровольский, Б.П. Тарасов. // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 9(53). – С. 49-55.
22. Володин, А.А. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена в присутствии паров легколетучих компонентов / А.А. Володин, Е.В. Герасимова, Б.П. Тарасов. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 3. – Р. 398-403.
23. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий. // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
24. Tarasov, B.P. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co–Ni and YNi catalysts / B.P. Tarasov, V.E. Muradyan, Y.M. Shul'ga, E.P. Krinichnaya, N.S. Kuyunko, O.N. Efimov, E.D. Obratsova, D.V. Schur, J.P. Maehlen, V.A. Yartys, H.-J. Lai. // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 1357-1364.
25. Тарасов, Б.П. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов / Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, А.А. Володин. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 7. – Р. 1237-1249.
26. Грузинская, Е.А. Фуллереновая сажа электродугового синтеза / Е.А. Грузинская, В.А. Кескинов, М.В. Кескинова, К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков. // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – № 3 (6). – С. 83-90.

27. Куш, С.Д. Наночастицы платины на углеродных наноматериалах графеновой структуры как катализаторы гидрирования / С.Д. Куш, Н.С. Куюнко, Б.П. Тарасов. // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, № 4. – С. 542-546.
28. Toebe, M.L. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers / M.L. Toebe, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. // Organic letters. – 2002. – № 76. – P. 33-42.
29. Toebe, M.L. Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde / M.L. Toebe, F.F. Prinsloo, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. // Journal of Catalysis. – 2003. – № 214. – P. 78-87.
30. Su, C.-J. Synthesis and Characterization of Spiral Carbon Nanofibers Containing Pd Metal Cluster by Using Pd₂(dba)₃ as Catalyst / C.-J. Su, L.-S. Hsu, T.-W. Wu, C.-J. Liu, S.-H. Lin. // Nanotech. – 2003. – V. 3. – P. 13-16.
31. Чуканов, И.С. Изменение текстурных и структурных свойств углеродных нановолокон с помощью высокотемпературной обработки / И.С. Чуканов, Д.Г. Кувшинов, Ю.Л. Крутский, В.В. Очков, Г.Г. Кувшинов. // Известия ВолгГТУ. Серия Реология. Процессы и аппараты химической технологии. Выпуск 1. – 2007. – № 11(37). – С. 75-77.
32. Ананьев, И.В. Виброожижение в горизонтальном проточном реакторе / И.В. Ананьев, А.С. Варфоломеева, Д.Г. Кувшинов. // Известия ВолгГТУ. Серия Реология. Процессы и аппараты химической технологии. Выпуск 1. – 2007. – № 11(37). – С. 71-74.
33. Грайфер, Е.Д. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров, С.Д. Ким, В.Е. Федоров. // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 784-804.
34. Singh, V. Graphene based materials: Past, present and future / V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal. // Progress in Materials Science. – 2011. – V. 56. – P. 1178-1271.

35. Avouris, P. Graphene: synthesis and applications / P. Avouris, C. Dimitrakopoulos. // *Materials today*. – 2012. – V. 15, № 3. – P. 86-97.
36. Kuila, T. Chemical functionalization of graphene and its applications / T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee. // *Progress in Materials Science*. – 2012. – V. 57. – P. 1061-1105.
37. Ивановский, А.Л. Графеновые и графеноподобные материалы / А.Л. Ивановский. // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81, № 7. – С. 571-605.
38. Чернозатонский, Л.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения / Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.А. Артюх. // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 3. – С. 251-279.
39. Layek, R.K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene / R.K. Layek, A.K. Nandi. // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – P. 5087-5103.
40. Алексеева, О.К. Графен и графеноподобные материалы для водородной энергетики / О.К. Алексеева, И.В. Пушкарева, А.С. Пушкарев, В.Н. Фатеев. // *Российские нанотехнологии*. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 280-308.
41. Hummers, W.S. Preparation of graphitic oxide / W.S. Hummers, R.E. Offeman. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – V. 80, № 6. – P. 1339.
42. Ключев, М.В. Металлсодержащие графеноподобные материалы: получение и применение в катализе / М.В. Ключев, **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.
43. Klyuev, M.V. Metal-containing graphene-like materials: synthesis and use in hydrogenation / M.V. Klyuev, **N.A. Magdalinova**, P.A. Kalmykov. // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – Т. 56, № 12. – С. 1093-1106.
44. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение / В.Ю. Долматов. // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687-708.

45. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / В.Ю. Долматов. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 375-397.
46. Витязь, П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, В.И. Жорник. – Минск: Беларуская наука, 2013. – 381 с.
47. Mochalin, V.N. The properties and applications of nanodiamonds / V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi. // Nature Nanotechnology. – 2012. – V. 7, № 1. – P. 11-23.
48. Долматов, В.Ю. Новые аспекты теории и практики синтеза, исследования свойств и применения детонационных наноалмазов / В.Ю. Долматов, А.Н. Озерин, И.И. Кулакова, А.А. Бочечка, Н.М. Лапчук, V. Myllymäki, A. Vehanen. // Успехи химии. – 2020. – Т. 89, № 12. – С. 1428-1462.
49. Arnault, J.C. Surface Modifications of Nanodiamonds and Current Issues for Their Biomedical Applications / J.C. Arnault. // In: Novel Aspects of Diamond. Topics in Applied Physics. / N. Yang. – Springer, Cham., 2015. – V. 121. – 25 p.
50. Ключев, М.В. Наноалмазы: использование в катализе / М.В. Ключев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков. // Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2013. – Гл. 6. – С. 191-220.
51. Kulakova, I.I. Chemical properties of nanodiamond / I.I. Kulakova // Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing / J. Lee, N. Novikov. – Springer. Printed in the Netherlands, 2005. – P. 365-379.
52. Пуртов, К.В. Модельная система адресной доставки лекарственных веществ на основе наноалмазов / К.В. Пуртов, А.И. Петунин, А.П. Пузырь, А.Е. Буров, В.С. Бондарь. // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 3-4. – С. 97-102.

53. Бадамшина, Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гарфурова, Я.И. Эстрин. // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 11. – С. 1027-1064.
54. Liang, C. The two-step chemical vapor deposition of Pd(allyl)Cp as an atom-efficient route to synthesize highly dispersed palladium nanoparticles on carbon nanofibers / C. Liang, W. Xia, H. Soltani-Ahmadi, O. Schlüter, R.A. Fischer, M. Muhler. // Chemical Communications. – 2005. – P. 282-284.
55. Lordi, V. Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst / V. Lordi, N. Yao, J. Wai. // Chemistry of Materials. – 2001. – V. 13. – P. 733-737.
56. Coq, B. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals / B. Coq, J.M. Planeix, V. Brotons. // Applied Catalysis A: General. – 1998. – V. 173. – P. 175-183.
57. Иванышина, О.Ю. Синтез и электрокаталитическая активность композитов наночастицы платины/углеродные нанотрубки / О.Ю. Иванышина, М.Е. Тамм, Е.В. Герасимова, М.П. Кочугаева, М.Н. Кирикова, С.В. Савилов, Л.В. Яшина. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 694-701.
58. Zhao, Y. Effect of microstructures of Pt catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs) and activated carbon (AC) for nitrobenzene hydrogenation / Y. Zhao, Ch.-H. Li, Zh.-X. Yu, K.-F. Yao, Sh.-F. Ji, J. Liang. // Materials Chemistry and Physics. 2007. – V. 103. – P. 225-229.
59. Li, W. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube-supported platinum cathode catalysts of direct methanol fuel cells / W. Li, Ch. Liang, W. Zhou, J. Qiu, H. Li, G. Sun, Q. Xin. // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107, № 26. – P. 6292-6299.
60. Li, C.-H. Nitrobenzene hydrogenation with carbon nanotube-supported platinum catalyst under mild conditions / C.-H. Li, Z.-X. Yu, K.-F. Yao, S.-F. Ji,

- J. Liang. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 226, № 1. – P. 101-105.
61. Kuyunko, N.S. Pt nanoclusters on carbon nanomaterials for hydrogen fuel cells / N.S. Kuyunko, S.D. Kushch, V.E. Muradyan, A.A. Volodin, V.I. Torbov, B.P. Tarasov. // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, NATO Security through Science. Series A. Chemistry and Biology* / T.N. Veziroglu et al. – Springer Science + Business Media BV., 2006. – P. 205-211.
62. Kushch, S.D. Pt nanoclusters on carbon nanomaterials as hydrogenation catalysts / S.D. Kushch, N.S. Kuyunko, B.P. Tarasov. // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (NATO Science for Peace and Security Series-C: Environmental Security* / B. Baranowski, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, V.V. Skorokhod, A. Veziroglu. – The Netherlands: Springer Science + Business Media B.V., 2008. – P. 389-394.
63. Куш, С.Д. Приготовление катализаторов гидрирования на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродные наноматериалы / С.Д. Куш, Н.С. Куюнко, Б.П. Тарасов. // *Кинетика и катализ*. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 895-898.
64. Tribolet, P. Carbon nanofibers grown on metallic filters as novel catalytic materials / P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker. // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 102-103(9). – P. 15-22.
65. Tribolet, P. Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst / P.Tribolet, L. Kiwi-Minsker. // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 105, № 3. – P. 337-343.
66. Ruta, M. Monodispersed Pd Nanoparticles for Acetylene Selective Hydrogenation: Particle Size and Support Effects / M. Ruta, N. Semagina, L. Kiwi-Minsker. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 35. – P. 13635-13641.
67. Zhang, A.M. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation / A.M. Zhang,

- J.L. Dong, Q.H. Xu, H.K. Rhee, X.L. Li. // *Catalysis Today*. – 2004. – V. 93-95. – P. 347-352.
68. Yang, J.-H. Functionalization of ultradispersed diamond for DNA detection / J.-H. Yang, Y. Nakano, Y. Murakami, K.-S. Song, H. Kawarada. // *Journal of Nanoparticle Research* – 2008. – V. 10. – P. 69-75.
69. Korolkov, V.V. Dual reaction capacity of hydrogenated nanodiamond / V.V. Korolkov, I.I. Kulakova, B.N. Tarasevich, G.V. Lisichkin. // *Diamond and Related Materials*. – 2007. – V. 16. – Iss. 12. – P. 2129-2132.
70. Lisichkin, G.V. Photochemical chlorination of nanodiamond and interaction of its modified surface with C-nucleophiles / G.V. Lisichkin, V.V. Korol'kov, B.N. Tarasevich, I.I. Kulakova, A.V. Karpukhin. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2006. – V. 55, № 12. – P. 2212-2219.
71. Украинцев, В.Б. Катализаторы гидрирования на основе наноразмерного палладия, нанесенного на наноуглеродные материалы / В.Б. Украинцев, К.А. Хохряков. // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 1, № 4. – С. 154-156.
72. Takasaki, M. Chemoselective hydrogenation of nitroarenes with carbon nanofiber-supported platinum and palladium nanoparticles / M. Takasaki, Y. Motoyama, K. Higashi, S.H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima. // *Organic letters*. – 2008. – V. 10, № 8. – P. 1601-1604.
73. Harada, T. A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions / T. Harada, S. Ikeda, M. Miyazaki, T. Sakata, H. Mori, M. Matsumura. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – V. 268, № 1. – P. 59-64.
74. Lee, K.H. Systematic analysis of palladium–graphene nanocomposites and their catalytic applications in Sonogashira reaction / K.H. Lee, S.-W. Han, K.-Y. Kwon, J.B. Park. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – V. 403. – P. 127–133.
75. Lu, L.-M. In situ synthesis of palladium nanoparticle–graphene nanohybrids and their application in nonenzymatic glucose biosensors / L.-M. Lu, H.-B. Li,

- F. Qu, X.-B. Zhang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2011. – V. 26. – P. 3500-3504.
76. Zhou, X. Pd Nanoparticles on Functionalized Graphene for Excellent Detection of Nitro aromatic Compounds / X. Zhou, C. Yuan, D. Qin, Z. Xue, Y. Wang, J. Du, L. Ma, L. Ma, X. Lu. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 119. – P. 243-250.
77. Liu, P. A highly efficient Pd/graphene oxide catalyst with abundant oxygen groups for the hydrogenation of olefins / P. Liu, W.-T. Chang, M.-Y. Wu, Y.-X. Li, J. Wang. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2015. – V. 116(2). – P. 409-419.
78. Chandra, S. Fabrication of magnetically separable palladium–graphene nanocomposite with unique catalytic property of hydrogenation / S. Chandra, S. Bag, P. Das, D. Bhattacharya, P. Pramanik. // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V. 519-520. – P. 59-63.
79. Lange, U. Hydrogen sensor based on a graphene – palladium nanocomposite / U. Lange, T. Hirsch, V.M. Mirsky, O.S. Wolfbeis. // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 3707-3712.
80. Xu, J. Graphene-supported Pd catalysts for reversible hydrogen storage in LiBH_4 / J. Xu, R. Meng, J. Cao, X. Gu, W.-L. Song, Z. Qi, W. Wang, Z. Chen. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 564. – P. 84-90.
81. Chen, C.-H. Hydrogen storage performance in palladium-doped graphene/carbon composites / C.-H. Chen, T.-Y. Chung, C.-C. Shen, M.-S. Yu, C.-S. Tsao, G.-N. Shi, C.-C. Huang, M.-D. Ger, W.-L. Lee. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – Iss. 9. – P. 3681-3688.
82. Siamaki, A.R. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions / A.R. Siamaki, A.E.R.S. Khder, V. Abdelsayed, M.S. El-Shall, B.F. Gupton. // *Journal of Catalysis*. – 2011. – V. 279. – P. 1-11.
83. Rajkumar, M. Single step electrochemical fabrication of highly loaded palladium nanoparticles decorated chemically reduced graphene oxide and its

- electrocatalytic applications / M. Rajkumar, B. Devadas, S.-M. Chen, P.-C. Yeh. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 452. – P. 39-45.
84. Vinayan, B.P. Facile synthesis of triangular shaped palladium nanoparticles decorated nitrogen doped graphene and their catalytic study for renewable energy applications / B.P. Vinayan, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 2240-2250.
85. Shi, J.-J. Sonoelectrochemical fabrication of Pd-graphene nanocomposite and its application in the determination of chlorophenols / J.-J. Shi, J.-J. Zhu. // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 6008-6013.
86. Mao, B.-H. In situ characterization of catalytic activity of graphene stabilized small-sized Pd nanoparticles for CO oxidation / B.-H. Mao, C.-H. Liu, X. Gao, R. Chang, Z. Liu, S.-D. Wang. // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 283. – P. 1076-1079.
87. He, H. A General Strategy for the Preparation of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide Decorated with PdO Nanoparticles in Water / H. He, C. Gao. // *Molecules*. – 2010. – V. 15. – P. 4679-4694.
88. Truong-Huu, T. Few-layer graphene supporting palladium nanoparticles with a fully accessible effective surface for liquid-phase hydrogenation reaction / T. Truong-Huu, K. Chizari, I. Janowska, M.S. Moldovan, O. Ersen, L.D. Nguyen, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, D. Begin. // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 189. – P. 77-82.
89. Li, Y. Palladium Nanoparticle–Graphene Hybrids as Active Catalysts for the Suzuki Reaction / Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang. // *Nano Research*. – 2010. – V. 3. – P. 429-437.
90. Mastalir, Á. Graphite Oxide as a Novel Host Material of Catalytically Active Pd Nanoparticles / Á. Mastalir, Z. Király, M. Benkő, I. Dékány. // *Catalysis Letters*. – 2008. – V. 124. – P. 34-38.

91. Mastalir, Á. Synthesis and catalytic application of Pd nanoparticles in graphite oxide / Á. Mastalir, Z. Király, Á. Patzkó, I. Dékány, P. L'Argentiere. // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 1631-1637.
92. Mastalir, Á. Synthesis and catalytic investigation of organophilic Pd/graphite oxide nanocomposites / Á. Mastalir, T. Szabó, Z. Király, I. Dékány. // Catalysis Communications. – 2012. – V. 17. – P. 104-107.
93. Zhu, Y. A novel monolithic Pd catalyst supported on cordierite with graphene coating / Y. Zhu, L. Yu, X. Wang, Y. Zhou, H. Ye. // Catalysis Communications. – 2013. – V. 40. – P. 98-102.
94. Shang, N. Suzuki–Miyaura reaction catalyzed by graphene oxide supported palladium nanoparticles / N. Shang, H. Feng, H. Zhang, S. Gao, R. Tang, C. Wang, Z. Wang. // Catalysis Communications. – 2013. – V. 40. – P. 111-115.
95. Sun, W. Fabrication of highly dispersed palladium/graphene oxide nanocomposites and their catalytic properties for efficient hydrogenation of p-nitrophenol and hydrogen generation / W. Sun, X. Lu, Y. Tong, Z. Zhang, J. Lei, G. Nie, C. Wang. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – Iss. 17. – P. 9080-9086.
96. Liu, Y. Electrodeposition of palladium and reduced graphene oxide nanocomposites on foam-nickel electrode for electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol / Y. Liu, L. Liu, J. Shan, J. Zhang. // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – V. 290. – P. 1-8.
97. Wu, G. Palladium on graphene as efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of aromatic alcohols: Role of graphene support / G. Wu, X. Wang, N. Guan, L. Li. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – Vo 136-137. – P. 177-185.
98. Golubina, E.V. Ultradispersed diamond as an excellent support for Pd and Au nanoparticle based catalysts for hydrodechlorination and CO oxidation / E.V. Golubina, E.S. Lokteva, A.G. Majouga, M.V. Lobanov, V.V. Lunin. // Diamond and Related Materials. – 2011. – V. 20. – Iss. 7. – P. 960-964.

99. Golubina, E.V. TEM and XRD investigation of Pd on ultradispersed diamond, correlation with catalytic activity / E.V. Golubina, S.A. Kachevsky, E.S. Lokteva, V.V. Lunin, P. Canton, P. Tundo. // *Mendeleev Communications*. – 2009. – V. 19. – Iss. 3. – P. 133-135.
100. Голубина, Е.В. Новые синергетические катализаторы селективного гидрирования и гидродехлорирования на основе наноразмерных систем состава Au-Ni и Pd-Fe / Е.В. Голубина, С.А. Николаев. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/events/innov-project-ex-2009/27.pdf>.
101. Golubina, E.V. Development and design of Pd-containing supported catalysts for hydrodechlorination / E.V. Golubina, E.S. Lokteva, S.A. Kachevsky, A.O. Turakulova, V.V. Lunin. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2010. – V. 175. – P. 293-296.
102. Локтева, Е.С. Ультрадисперсный алмаз – новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования / Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, С.А. Качевский, А.Н. Харланов, А.В. Ерохин, В.В. Лунин. // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 149-159.
103. Качевский, С.А. Палладий на ультрадисперсном алмазе и активированном угле: связь структуры и активности в гидродехлорировании / С.А. Качевский, Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, В.В. Лунин. // *Журнал Физической химии*. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 998-1005.
104. Turova, O.V. Palladium supported on detonation nanodiamond as a highly effective catalyst of the C=C and C≡C bond hydrogenation / O.V. Turova, E.V. Starodubtseva, M.G. Vinogradov, V.I. Sokolov, N.V. Abramova, A.Ya. Vul', A.E. Alexenskiy. // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 12. – Iss. 7. – P. 577-579.
105. Образцова, И.И. Кинетика реакции гидрирования нитробензола на палладиевом катализаторе, нанесенном на наноалмаз / И.И. Образцова, Н.К. Еременко, Ю.Н. Велякина // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 422-427.

106. Rodríguez-Otamendi, D.I. Eco-friendly synthesis of graphene oxide–palladium nanohybrids / D.I. Rodríguez-Otamendi, M. Bizarro, V. Meza-Laguna, E. Álvarez-Zauco, P. Rudolf, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk. // *Materials Today Communications*. – 2023. – V. 35. – № 106007. – 13 p.
107. Ma, H. Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde / H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian. // *Catalysis Communications*. – 2007. – V. 8, № 3. – P. 452-456.
108. Onoe, T. Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT / T. Onoe, Sh. Iwamoto, M. Inoue. // *Catalysis Communications*. – 2007. – V. 8. – P. 701-706.
109. Куш, С.Д. Углеродные наноматериалы как носители катализаторов гидрирования / С.Д. Куш, Н.С. Куюнко, Б.П. Тарасов. // *Материалы, структурированные углеродными наночастицами. Сборник научных трудов. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси*. – Минск: Издательский Центр БГУ, 2008. – С. 69-75.
110. Nie, R. Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes / R. Nie, J. Wang, L. Wang, Y. Qin, P. Chen, Z. Hou. // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 586-596.
111. Wietecha, M.S. Platinum nanoparticles anchored on chelating group-modified graphene for methanol oxidation / M.S. Wietecha, J. Zhu, G. Gao, N. Wang, H. Feng, M.L. Gorrington, M.L. Kasner, S. Hou. // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 198. – P. 30-35.
112. He, W. An efficient reduction route for the production of Pd–Pt nanoparticles anchored on graphene nanosheets for use as durable oxygen reduction electrocatalysts / W. He, H. Jiang, Y. Zhou, S. Yang, X. Xue, Z. Zou, X. Zhang, D.L. Akins, H. Yang. // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 265-274.
113. Huang, H. Graphene nanoplate-Pt composite as a high performance electrocatalyst for direct methanol fuel cells / H. Huang, H. Chen, D. Sun, X. Wang. // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 204. – P. 46-52.

114. Shi, J. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over reduced graphene oxide supported Pt catalyst / J. Shi, R. Nie, P. Chen, Z. Hou. // *Catalysis Communications*. – 2013. – V. 41. – P. 101-105.
115. Lin, S. Synthesis of Pt nanoparticles anchored on graphene-encapsulated Fe₃O₄ magnetic nanospheres and their use as catalysts for methanol oxidation / S. Lin, C. Shen, D. Lu, C. Wang, H.-J. Gao. // *Carbon*. – 2013. – V. 53. – P. 112-119.
116. Liu, Z. Synthesis of platinum/graphene composites by a polyol method: The role of graphite oxide precursor surface chemistry / Z. Liu, X. Duan, H. Cheng, J. Zhou, X. Zhou, W. Yuan. // *Carbon*. – 2015. – V. 89. – P. 93-101.
117. Neppolian, B. Graphene oxide based Pt–TiO₂ photocatalyst: Ultrasound assisted synthesis, characterization and catalytic efficiency / B. Neppolian, A. Bruno, C.L. Bianchi, M. Ashokkumar. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2012. – V. 19. – P. 9-15.
118. Zhao, Y. Pt/titania/reduced graphite oxide nanocomposite: An efficient catalyst for nitrobenzene hydrogenation / Y. Zhao, H. Zhang, C. Huang, S. Chen, Z. Liu. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – V. 374. – P. 83-88.
119. Dong, L. Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation / L. Dong, R.R.S. Gari, Z. Li, M.M. Craig, S. Hou. // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 781-787.
120. Ji, Z. Enhanced electrocatalytic performance of Pt-based nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol oxidation / Z. Ji, X. Shen, G. Zhu, K. Chen, G. Fu, L. Tong. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2012. – V. 682. – P. 95-100.
121. Lu, W. Method for effective immobilization of Ag nanoparticles/graphene oxide composites on single-stranded DNA modified gold electrode for enzymeless H₂O₂ detection / W. Lu, G. Chang, Y. Luo, F. Liao, X. Sun. // *Journal of Materials Science*. – 2011. – V. 46. – P. 5260-5266.
122. Вершинин, Н.Н. Катализатор и способ его получения / Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов. // Патент РФ на изобретение № 2348090.

123. Kushch, S.D. Platinum nanoparticles on fullerene black as effective catalysts of hydrogenation / S.D. Kushch, N.S. Kuyunko, B.P. Tarasov. // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – V. 79, № 6. – P. 1106-1112.
124. Qusti, A.H. Photocatalytic synthesis of aniline from nitrobenzene using Ag-reduced graphene oxide nanocomposite / A.H. Qusti, R.M. Mohamed, M. Abdel Salam. // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – Iss. 4. – P. 5539-5546.
125. Tien, H.-W. The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films / H.-W. Tien, Y.-L. Huang, S.-Y. Yang, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma. // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 1550-1560.
126. Lim, E.J. Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media / E.J. Lim, S.M. Choi, M.H. Seo, Y. Kim, S. Lee, W.B. Kim. // Electrochemistry Communications. – 2013. – V. 28. – P. 100-103.
127. Gotoh, K. Exfoliated graphene sheets decorated with metal/metal oxide nanoparticles: Simple preparation from cation exchanged graphite oxide / K. Gotoh, T. Kinumoto, E. Fujii, A. Yamamoto, H. Hashimoto, T. Ohkubo, A. Itadani, Y. Kuroda, H. Ishida. // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 1118-1125.
128. Tang, X.-Z. Growth of silver nanocrystals on graphene by simultaneous reduction of graphene oxide and silver ions with a rapid and efficient one-step approach / X.-Z. Tang, Z. Cao, H.-B. Zhang, J. Liu, Z.-Z. Yu. // Chemical Communications. – 2011. – V. 47. – P. 3084-3086.
129. Baby, T.T. Metal decorated graphene nanosheets as immobilization matrix for amperometric glucose biosensor / T.T. Baby, S.S.J. Aravind, T. Arockiadoss, R.B. Rakhi, S. Ramaprabhu. // Sensors and Actuators B. – 2010. – V. 145. – P. 71-77.
130. He, F.-A. Fabrication of hybrids based on graphene and metal nanoparticles by in situ and self-assembled methods / F.-A. He, J.-T. Fan, F. Song, L.-M. Zhang, H.L.-W. Chan. // Nanoscale. – 2011. – V. 3. – P. 1182-1188.
131. Богатырева, Г.П. Применение модифицированных нанодисперсных алмазов в качестве катализаторов гетерогенного и электрохимического

катализа / Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Е.В. Ищенко, В.Л. Гвоздяковская, Г.А. Базалий, Н.А. Олейник. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 718-721.

132. Ding, C. Reduced graphene oxide supported chiral Ni particles as magnetically reusable and enantioselective catalyst for asymmetric hydrogenation / C. Ding, W. Wei, H. Sun, J. Ding, J. Ren, X. Qu. // Carbon. – 2014. – V. 79. – P. 615-622.

133. Tian, Y. Green synthesis of nanostructured Ni-reduced graphene oxide hybrids and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol / Y. Tian, Y. Liu, F. Pang, F. Wang, X. Zhang. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – V. 464. – P. 96-103.

134. Mavrodinova, V. Effect of the preparation conditions of Ni-supported shock-wave synthesized nanodiamond catalysts: FT-IR and catalytic considerations / V. Mavrodinova, M. Popova, I. Kolev, S. Stavrev, S. Vassilev, Ch. Minchev. // Applied Surface Science. – 2007. – V. 253. – Iss. 17. – P. 7115-7123.

135. Mavrodinova, V. Study on the preparation and the catalytic performance of Ni-modified shock-wave synthesized diamond blends and nanodispersed diamond / V. Mavrodinova, M. Popova, D. Mitev, S. Stavrev, Ch. Minchev. // Catalysis Communications. – 2007. – V. 8. – Iss. 10. – P. 1502-1506.

136. Тверитинова, Е.А. Влияние поверхности наноалмаза детонационного синтеза на каталитическую активность нанесенных никелевых катализаторов в гидрогенизации ацетилена / Е.А. Тверитинова, И.И. Кулакова, Ю.Н. Житнев, А.Н. Харланов, А.В. Фионов, В. Чен, И. Буянова, В.В. Лунин. // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 7. – С. 1138-1145.

137. Xiong, Z. Visible-Light-Induced Dye Degradation over Copper-Modified Reduced Graphene Oxide / Z. Xiong, L.L. Zhang, X.S. Zhao. // Chemistry – A European Journal. – 2011. – V. 17. – P. 2428-2434.

138. Nguyen-Phan, T.-D. Reduced graphene oxide–titanate hybrids: Morphologic evolution by alkali-solvothermal treatment and applications in water purification /

- T.-D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, E.J. Kim, E.-S. Oh, S.H. Hur, J.S. Chung, B. Lee, E.W. Shin. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 4551-4557.
139. Lee, J.-Y. Graphite oxide functionalized with ionic liquid and ruthenium as hydrogenation catalyst / J.-Y. Lee, L.-K. Liu. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – Iss. 30. – P. 17492-17500.
140. Fan, G.-Y. Synthesis of ruthenium/reduced graphene oxide composites and application for the selective hydrogenation of halonitroaromatics / G.-Y. Fan, W.-J. Huang. // *Chinese Chemical Letters*. – 2014. – V. 25. – Iss. 2. – P. 359-363.
141. Ren, Y. Aqueous hydrodechlorination of 4-chlorophenol over an Rh/reduced graphene oxide synthesized by a facile one-pot solvothermal process under mild conditions / Y. Ren, G. Fan, C. Wang. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 274. – P. 32-40.
142. Xu, M-H. Synthesis and Properties of Magnetic Composites of Carbon Nanotubes/Fe Nanoparticle / M-H. Xu, X.-S. Qi, W. Zhong, X.-J. Ye, Y. Deng, Ch. Au, Ch.-Q. Jin, Z.-X. Yang, Y.-W. Du. // *Chinese Physics Letters*. – 2009. – V. 26, № 11. – P. 116103-4.
143. Lipert, K. Magnetic properties of carbon nanotubes with and without catalyst / K. Lipert, M. Ritschel, A. Leonhardt, Y. Krupskaya, B. Büchner, R. Klingeler. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – V. 200. – P. 072061-4.
144. Mühl, T. Magnetic properties of aligned ferromagnetically filled carbon nanotubes / T. Mühl, M. Ritschel, R. Kozhuharova, D. Elefant, A. Graff, A. Leonhardt, I. Mönch, C.M. Schneider, S. Groudeva-Zotova. // *Highlights*. – 2002. – P. 27-30.
145. Lv, J.-J. Facile synthesis of bimetallic alloyed Pt-Pd nanocubes on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic properties / J.-J. Lv, J.-N. Zheng, L.-L. Chen, M. Lin, A.-J. Wang, J.-R. Chen, J.-J. Feng. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 143. – P. 36-43.
146. Vu, H. Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde / H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe,

- E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, Ph. Kalck, Ph. Serp. // *Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 240. – P. 18-22.
147. Krishna, R. Novel synthesis of Ag@Co/RGO nanocomposite and its high catalytic activity towards hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol / R. Krishna, D.M. Fernandes, C. Dias, J. Ventura, E.V. Ramana, C. Freire, E. Titus. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – Iss. 14. – P. 4996-5005.
148. Li, W.-X. Magnetic properties of multi-walled carbon nanotubes encapsulated Fe/Co particles / W.-X. Li, Y.-F. Cui, Y. Hao, T.-J. Chen, J.-F. Dai, Q. Wang, Z.-L. Wu, Y. Li. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2007. – V. 17. – P. s696-s699.
149. He, G. Fe₃O₄@graphene oxide composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of nitroarenes / G. He, W. Liu, X. Sun, Q. Chen, X. Wang, H. Chen. // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48. – Iss. 5. – P. 1885-1890.
150. Gao, Ch. Magnetic Carbon Nanotubes: Synthesis by Electrostatic Self-Assembly Approach and Application in Biomanipulations / Ch. Gao, W. Li, H. Morimoto, Y. Nagaoka, T. Maekawa. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – P. 7213-7220.
151. He, H. Synthesis of Fe₃O₄/Pt Nanoparticles Decorated Carbon Nanotubes and Their Use as Magnetically Recyclable Catalysts / H. He, Ch. Gao. // *Journal of Nanomaterials*. – 2011. – P. 1687-4110.
152. Zhang, H. Preparation of magnetically separable Cu_{6/7}Co_{1/7}Fe₂O₄-graphene catalyst and its application in selective reduction of nitroarenes / H. Zhang, Y. Zhao, W. Liu, S. Gao, N. Shang, C. Wang, Z. Wang. // *Catalysis Communications*. – 2015. – V. 59. – P. 161-165.
153. Gurevich, S.A. Charge Physico-Chemical Effects in Catalysis by Nanostructured Metals / S.A., Gurevich, V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, I.N. Yassievich, T.N. Rostovshchikova, V.V. Smirnov. // *Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces*. – 2007. – V. 34. – P. 725-754.

154. Liu, G. Pd confined in grass-like graphene layers on monolithic cordierite as the catalyst for hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde / G. Liu, L. Yu, Y. Zhu, X. Guo, Y. Zhou, H. Ye. // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – V. 36. – Iss. 2. – P. 148-152.
155. Feng, C. Magnetic graphene nanocomposite as an efficient catalyst for hydrogenation of nitroarenes / C. Feng, H.-Y. Zhang, N.-Z. Shang, S.-T. Gao, C. Wang. // Chinese Chemical Letters. – 2013. – V. 24. – P. 539-541.
156. Темкин, О.Н. Химия молекулярного водорода / О.Н. Темкин. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 31-36.
157. Сокольский, Д.В. Координация и гидрирование на металлах / Д.В. Сокольский, Я.А. Дорфман. – Алма-Ата, 1975. – 216 с.
158. Сокольский, Д.В. Механизмы каталитической гидрогенизации и оптимизация катализаторов гидрирования / Д.В. Сокольский. // В кн. Механизм катализа. Ч.1. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 87-101.
159. Лефёдова, О.В. Научно-прикладные основы селективной гидрогенизации нитро- и азогрупп в соединениях ароматического ряда / О.В. Лефёдова, М.В. Улитин, А.В. Барбов. // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2006. – Т. L, № 3. – С. 123-131.
160. Сасыкова, Л.Р. Сравнительное гидрирование ароматических нитросоединений в жидкой фазе / Л.Р. Сасыкова, У.Н. Отжан, А.К. Курманситова, А.А. Серикканов, Е.А. Аубакиров, А.С. Жумаканова, А.С. Кенжебеков. // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. – 2017. – № 2. – С. 147-156.
161. Кочетова, Л.Б. Кинетические закономерности и механизмы реакций амидообразования: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Кочетова Людмила Борисовна. – Иваново, 2017. – 355 с. – Библиогр.: С. 296-307.
162. Белых, Л.Б. Особенности жидкофазного гидрирования нитробензола и *o*-нитрохлорбензола в присутствии PdP-содержащих наночастиц / Л.Б. Белых,

- Н.И. Скрипов, Т.П. Степанова, Ф.К. Шмидт. // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 2. – С. 182-190.
163. Мушинский, Л.С. Кинетика жидкофазного гидрирования нитробензола в присутствии Ru-содержащих катализаторов / Л.С. Мушинский, А.Е. Филатова, В.Г. Матвеева. // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 219-223.
164. Мохов, В.М. Восстановление нитроаренов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля / В.М. Мохов, Ю.В. Попов, Д.Н. Небыков, К.В. Щербакова, Е.В. Нищик. // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2018. – № 4 (214). – С. 43-46.
165. Латыпова, А.Р. Кинетика гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных платиновых и палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола / А.Р. Латыпова, А.И. Краснов, Н.Ю. Шаронов, И.М. Сафаров, О.В. Лефедова. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61, № 1. – С. 42-48.
166. Немцева, М.П. Взаимосвязь скорости каталитического восстановления и растворимости изомеров нитробензойной кислоты / М.П. Немцева, Н.Ю. Шаронов. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 6. – С. 53-59.
167. Бычко, И.Б. Влияние содержания Pd0 в наночастицах палладия на их каталитическую активность в жидкофазном гидрировании *o*-нитротолуола / И.Б. Бычко, Е.Ю. Калишин, З.В. Кайданович, О.З. Диденко, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 326-330.
168. Кочетова, Л.Б. Теоретическое исследование реакции гидрирования ароматических нитросоединений: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.03 / Кочетова Людмила Борисовна. – Иваново, 2000. – 150 с.
169. Кочетова, Л.Б. Квантовохимическое моделирование взаимодействия галогензамещенных нитробензолов с растворителем полуэмпирическим методом

- РМЗ / Л.Б. Кочетова, М.В. Ключев. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, № 6. – С. 25-30.
170. Кочетова, Л.Б. Влияние заместителя в бензольном ядре на реакционную способность ароматических нитросоединений: квантовохимический подход / Л.Б. Кочетова, М.В. Ключев. // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78, № 2. – С. 286-287.
171. Козлов, А.И. Жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений на твердофазных носителях / А.И. Козлов, В.Л. Збарский // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 131-131.
172. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism / E.A. Gelder, S.D. Jackson, C. M. Lok // Chemical Communications. – 2005. – V. 41, № 4. – P. 522-524.
173. Gelder, E. A. The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts: PhD Dissertation / Gelder Elaine A. – Glasgow, 2005. – 312 p.
174. Штейнгарц, В.Д. Координационный катализ в химии ненасыщенных соединений / В.Д. Штейнгарц. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 7. – С. 47-58.
175. Sheldon, R.A. Green Chemistry and Catalysis. / R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld. – Germany, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – 443 p.
176. Курунина, Г.М. Изучение кинетических закономерностей реакции гидрирования бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на ОРЗЭ / Г.М. Курунина, Г.М. Бутов, Г.И. Зорина. // Сборник материалов VI научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2007. – С. 117.
177. Urbano, F.J. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts / F.J. Urbano, J.M. Marinas. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – P. 329-345.

178. Занавескин, К.Л. Каталитическое гидродехлорирование полихлорбензолов и полихлорбифенилов. Автореферат дис. ... канд. хим. наук: 05.17.04. – М., 2011. – 19 с.
179. Gopinath, R. Highly stable Pd/CeO₂ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene / R. Gopinath, N. Lingaiah, B. Sreedhar, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, A. Obuchi. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 46. – P. 587-594.
180. Gopinath, R. A highly active low Pd content catalyst synthesized by deposition–precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene / R. Gopinath, N. Lingaiah, N. Seshu Babu, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, A. Obuchi. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. – V. 223. – P. 289-293.
181. Hashimoto, Y. Low-temperature hydride-chlorination mechanism of chlorobenzenes over platinum-supported and palladium-supported alumina catalysts / Y. Hashimoto, Y. Uemichi, A. Ayame. // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 287. – P. 89-97.
182. Seshu Babu, N. Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion / N. Seshu Babu, N. Lingaiah, N. Pasha, J. Vinod Kumar, P.S. Sai Prasad. // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 141. – P. 120-124.
183. Seshu Babu, N. Studies on alumina supported Pd–Fe bimetallic catalysts prepared by deposition–precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene / N. Seshu Babu, N. Lingaiah, J. Vinod Kumar, P.S. Sai Prasad. // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 367. – P. 70-76.
184. Seshu Babu, N. Characterization and reactivity of Al₂O₃ supported Pd–Ni bimetallic catalysts for hydrodechlorination of chlorobenzene / N. Seshu Babu, N. Lingaiah, J. P.S. Sai Prasad. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 111–112. – P. 309-316.

185. Keane, M.A. Hydrodehalogenation of haloarenes over Silica supported Pd and Ni. A consideration of catalytic activity/selectivity and haloarene reactivity / M.A. Keane. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 109-118.
186. Keane, M.A. The catalytic hydrodechlorination of mono-, di- and trichlorobenzenes over supported nickel / M.A. Keane, G. Pina, G. Tavoularis. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 48. – P. 275-286.
187. Srikanth, C.S. Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over supported ruthenium catalysts on various supports / C.S. Srikanth, V.P. Kumar, B. Viswanadham, K.V.R. Chary. // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 13. – P. 69-72.
188. De Jong, V. Performance of supported nickel and other metal catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene and 1-chlorohexane / V. De Jong, R. Louw. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 153-163.
189. Oxley, J.D. Hydrodehalogenation with sonochemically prepared Mo₂C and W₂C / J.D. Oxley, M.M. Mdleleni, K.S. Suslick. // *Catalysis Today*. – 2004. – V. 88. – P. 139-151.
190. Kim, P. Preparation, characterization, and catalytic activity of NiMg catalysts supported on mesoporous alumina for hydrodechlorination of *o*-dichlorobenzene / P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I.K. Song, J. Yi. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 231. – P. 247-254.
191. Feng, J.-T. Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides / J.-T. Feng, Y.-J. Lin, D.G. Evans, X. Duan, D.-Q. Li. // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 266. – P. 351-358.
192. Локтева, Е.С. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок / Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, М.В. Антонова, С.В. Клоков, К.И. Маслаков, А.В. Егоров, В.А. Лихолобов. // *Кинетика и катализ*. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 753-762.

193. Murthy, K.V. C–X bond reactivity in the catalytic hydrodehalogenation of haloarenes over unsupported and silica supported Ni / K.V. Murthy, P.M. Patterson, M.A. Keane. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 225. – P. 149-160.
194. Murthy, K.V. An exploration of activity loss during hydrodechlorination and hydrodebromination over Ni/SiO₂ / K.V. Murthy, P.M. Patterson, G. Jacobs, B.H. Davis, M.A. Keane. // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 223. – P. 74-85.
195. 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.
196. 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.
197. 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.
198. Janiak, T. Kinetics of 10% Pd/C-catalysed hydrogenolysis of chlorobenzene dissolved in n-heptane by gaseous hydrogen in contact with aqueous NaOH or water / T. Janiak, J. Błażejowski. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 103-108.
199. Janiak, T. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes / T. Janiak, J. Oka. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 92. – P. 384-392.

200. Berry, F.J. Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium–iron bimetallic catalysts / F.J. Berry, L.E. Smart, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, P. Kanta Rao. // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 204. – P. 191-201.
201. Simagina, V.I. The effect of support properties on the activity of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene / V.I. Simagina, O.V. Netskina, E.S. Tayban, O.V. Komova, E.D. Grayfer, A.V. Ischenko, E.M. Pazhetnov. // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 379. – P. 87-94.
202. Aramendía, M.A. The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts / M.A. Aramendía, R. Burch, I.M. García, A. Marinas, J.M. Marinas, B.W.L. Southward, F.J. Urbano. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – V. 31. – P. 163-171.
203. Aramendía, M.A. Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts. Influence of HCl formation and NaOH addition / M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 184. – P. 237-245.
204. Navon, R. Protection of palladium catalysts for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in wastewaters / R. Navon, S. Eldad, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 119-120. – P. 241-247.
205. Kopinke, F.-D. Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorinated aromatics in contaminated waters–Effects of surfactants, organic matter and catalyst protection by silicone coating / F.-D. Kopinke, D. Angeles-Wedler, D. Fritsch, K. Mackenzie. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 96. – P. 323-328.
206. Lingaiah, N. Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd–Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene /

- N. Lingaiah, P.S. Sai Prasad, P. Kanta Rao, F.J. Berry, L.E. Smart. // *Catalysis Communications*. – 2002. – V. 3. – P. 391-397.
207. Wu, N. Nickel nanoparticles highly dispersed with an ordered distribution in MCM-41 matrix as an efficient catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene / N. Wu, W. Zhang, B. Li, C. Han. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – V. 185. – P. 130-136.
208. Murena, F. Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures / F. Murena, F. Gioia. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 145-151.
209. Yakovlev, V.A. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over supported nickel and palladium catalysts: an NMR insight into solvent function / V.A. Yakovlev, V.V. Terskikh, V.I. Simagina, V.A. Likholobov. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – V. 153. – P. 231-236.
210. Wu, W. Complete hydrodechlorination of chloro-benzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions / W. Wu, J. Xu, R. Ohnishi. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – V. 60. – P. 129-137.
211. Yoneda, T. Hydrodechlorination of para-substituted chlorobenzenes over a ruthenium/carbon catalyst / T. Yoneda, T. Takido, K. Konuma. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 84. – P. 667-677.
212. Yoneda, T. Hydrodechlorination reactivity of para-substituted chlorobenzenes over platinum/carbon catalyst / T. Yoneda, T. Takido, K. Konuma. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – V. 265. – P. 80-89.
213. Aramendía, M.A. Liquid-phase hydrodehalogenation of substituted chlorobenzenes over palladium supported catalysts / M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 43. – P. 71-79.
214. Kawabata, T. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of aryl chlorides over Pd–Al–MCM-41 catalyst / T. Kawabata, I. Atake, Y. Ohishi, T. Shishido,

- Y. Tian, K. Takaki, K. Takehira. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 66. – P. 151-160.
215. Huang, Y. Facile synthesis of palladium nanoparticles encapsulated in amine-functionalized mesoporous metal–organic frameworks and catalytic for dehalogenation of aryl chlorides / Y. Huang, S. Liu, Z. Lin, W. Li, X. Li, R. Cao. // *Journal of Catalysis*. – 2012. – V. 292. – P. 111-117.
216. Zhang, W. Activated carbon supported Palladium-Iron oxide catalysts fabricated by atomic layer deposition for hydrodechlorination of 1,4-dichlorobenzene / W. Zhang, Y. Huang, T. Gong, H. Feng. // *Catalysis Communications*. – 2017. – V. 93. – P. 47-52.
217. Xu, X. Catalytic dechlorination kinetics of p-dichlorobenzene over Pd/Fe catalysts / X. Xu, H. Zhou, P. He, D. Wang. // *Chemosphere*. – 2005. – V. 58. – P. 1135-1140.
218. Anusiewicz, I. Kinetic study of the hydrogenolysis of polychlorobenzenes over a Pd/C catalyst in an alkaline aqueous-n-hexane system / I. Anusiewicz, T. Janiak, J. Okal // *Catalysis Communications*. – 2010. – V. 11. – P. 797-801.
219. Netskina, O.V. The influence of acid treatment of carbon nanofibers on the activity of palladium catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of dichlorobenzene / O.V. Netskina, O.V. Komova, E.S. Tayban, G.V. Oderova, S.A. Mukha, G.G. Kuvshinov, V.I. Simagina. // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 467. – P. 386-393.
220. Golubina, E.V. The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination / E.V. Golubina, E.S. Lokteva, V.V. Lunin, N.S. Telegina, A.Yu. Stakheev, P. Tundo. // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 302. – P. 32-41.
221. Evdokimova, G. Selectivity issues in the catalytic multiphase reduction of functionalized halogenated aromatics over Pd/C, Pt/C, and Raney-Ni / G. Evdokimova, S. Zinovyev, A. Perosa, P. Tundo. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 129-136.

222. Calvo, L. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst / L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 161. – P. 842-847.
223. Roy, H.M. Catalytic hyrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions / H.M. Roy, C.M. Wai, T. Yuan, J.-K. Kim, W.D. Marshall. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 137-143.
224. Ukisu, Y. Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use / Y. Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2000. – V. 27. – P. 97-104.
225. Min, H. Preparation of polymer-bound palladium catalyst and its application to the reduction of nitro arenes and the hydrodehalogenation of aryl halides / H. Min, S. Lee, M. Park, J. Hwang, H.M. Jung, S. Lee. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – V. 755. – P. 7-11.
226. Noonan, G.M. Expanding the scope of silane-mediated hydrodehalogenation reactions / G.M. Noonan, B.R. Hayter, A.D. Campbell, T.W. Gorman, B.E. Partridge, G.M. Lamont. // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – V. 54. – P. 4518-4521.
227. Weidauer, M. Nickel-catalyzed hydrodehalogenation of aryl halides / M. Weidauer, E. Irran, C.I. Someya, M. Haberberger, S. Enthaler. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2013. – V. 729. – P. 53-59.
228. 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.
229. Deng, H. Aqueous phase catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol over palladium deposited on reduced graphene oxide / H. Deng, G. Fan, C. Wang, L. Zhang. // *Catalysis Communications*. – 2014. – V. 46. – P. 219-223.

230. Zinovyev, S.S. Liquid-phase and multiphase hydrodehalogenation of halobenzenes over Pd/C: Reaction selectivity and inhibition/promotion effects by the quaternary salt / S.S. Zinovyev, A. Perosa, P. Tundo. // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 226. – P. 9-15.
231. Aramendía, M.A. Hydrogenolysis of aryl halides by hydrogen gas and hydrogen transfer over palladium-supported catalysts / M.A. Aramendía, V. Borau, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. // *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie / Chemistry*. – 2000. – V. 3. – P. 465-470.
232. Aramendía, M.A. Hydrodehalogenation of aryl halides by hydrogen gas and hydrogen transfer in the presence of palladium catalysts / M.A. Aramendía, V. Borau, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – V. 130. – P. 2003-2008.
233. Chen, L. Carbon nanotube supported Pd catalyst for liquid-phase hydrodehalogenation of bromobenzene / L. Chen, K. Yang, H. Liu, X. Wang. // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 2137-2143.
234. Yang, K. Synthesis and characterization of Pd–ZSM-23 with Na and H form for catalytic hydrodehalogenation of bromobenzene / K. Yang, B. Wang, L. Chen, X. Wang. // *Catalysis Communications*. – 2008. – V. 9. – P. 431-436.
235. Chan, K.S. Cobalt porphyrin catalyzed hydrodehalogenation of aryl bromides with KOH / K.S. Chan, C.R. Liu, K.L. Wong. // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – V. 56. – Iss. 21. – P. 2728-2731.
236. Chelucci, G. Hydrodehalogenation of halogenated pyridines and quinolines by sodium borohydride/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine under palladium catalysis / G. Chelucci. // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – V. 51. – P. 1562-1565.
237. Pyo, A. Palladium-catalyzed hydrodehalogenation of aryl halides using paraformaldehyde as the hydride source: high-throughput screening by paper-based colorimetric iodide sensor / A. Pyo, S. Kim, M.R. Kumar, A. Byeun, M.S. Eom, M.S. Han, S. Lee. // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – V. 54. – P. 5207-5210.

238. Xiao, J. $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ -catalyzed hydride-fluorination of fluoroarenes with $\text{LiAl}(\text{O}-t\text{-Bu})_3\text{H}$ / J. Xiao, J. Wu, W. Zhao, S. Cao. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2013. – V. 146. – P. 76-79.
239. Kopinke, F.-D. Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts / F.-D. Kopinke, K. Mackenzie, R. Koehler, A. Georgi. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 119-128.
240. Ukisu, Y. Hydrogen-transfer hydrodehalogenation of aromatic halides with alcohols in the presence of noble metal catalysts / Y. Ukisu, T. Miyadera. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – V. 125. – P. 135-142.
241. Adonin, N.Yu. Regioselective ortho-hydrodefluorination of pentafluorobenzoic acid by low-valent nickel complexes / N.Yu. Adonin, V.F. Starichenko. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2000. – V. 101. – P. 65-67.
242. Ma, X. Water-promoted catalytic hydrodechlorination of transformer oil-contained PCBs in liquid system under mild conditions / X. Ma, Y. Liu, S. Liu, C. Xia. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 144. – P. 580-587.
243. Мехаев, А.В. Наносистемы Pd/Сибунит – эффективные катализаторы процесса гидродехлорирования токсичных хлорароматических продуктов / А.В. Мехаев, М.Г. Первова, О.П. Таран, И.Л. Симакова, В.Н. Пармон, М.А. Саморукова, Ю.Г. Ятлук. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2010. – Т. 8, № 4. – С. 799-811.
244. Calvo, L. Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts / L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez. // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 163. – P. 212-218.
245. Simagina, V.I. Hydrodechlorination of polychlorinated benzenes in the presence of a bimetallic catalyst in combination with a phase-transfer catalyst / V.I. Simagina, I.V. Stoyanova. // *Mendeleev Communications*. – 2001. – V. 11(1). – P. 38-39.

246. Simagina, V. Catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene on carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts / V. Simagina, V. Likholobov, G. Bergeret, M.T. Gimenez, A. Renouprez // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 40. – P. 293–304.
247. Ukisu, Y. Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution / Y. Ukisu, T. Miyadera. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 271. – P. 165-170.
248. Ukisu, Y. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions / Y. Ukisu, S. Iimura, R. Uchida // *Chemosphere*. – 1996. – V. 33, № 8. – P. 1523-1530.
249. Ukisu, Y. Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts / Y. Ukisu, T. Miyadera. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 40. – P. 141-149.
250. Mitoma, Y. Considerations on the mechanism of Ca/ethanol/Pd/C assisted hydrodechlorination of chlorinated aromatic substrates / Y. Mitoma, Y. Katayama, A.M. Simion, H. Harada, M. Kakeda, N. Egashira, C. Simion. // *Chemosphere*. – 2016. – V. 164. – P. 92-97.
251. Kachevskii, S.A. Palladium on ultradisperse diamond and activated carbon: The relation between structure and activity in hydrodechlorination / S.A. Kachevskii, E.V. Golubina, E.S. Lokteva, V.V. Lunin. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – V. 81, № 6. – P. 866-873.
252. Calvo, L. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports / L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 67. – P. 68-76.
253. Baeza, J.A. Catalysts based on large size-controlled Pd nanoparticles for aqueous-phase hydrodechlorination / J.A. Baeza, L. Calvo, J.J. Rodríguez, M.A. Gilarranz. // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 294. – P. 40-48.

254. Munoz, M. Improved γ -alumina-supported Pd and Rh catalysts for hydrodechlorination of chlorophenols / M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez // *Applied Catalysis A, General*. – 2014. – V. 488. – P. 78-85.
255. Munoz, M. Deducing kinetic constants for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol using high adsorption capacity catalysts / M. Munoz, M. Kaspereit, B.J.M. Etzold. // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 285. – P. 228-235.
256. Molina, C.B. Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillaredclays-supported Pt, Pd and Rh catalysts / C.B. Molina, A.H. Pizarro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 148-149. – P. 330-338.
257. Xia, C. Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure / C. Xia, J. Xu, W. Wu, X. Liang. // *Catalysis Communications*. – 2004. – V. 5. – P. 383-386.
258. Xia, C. Catalytic hydridechlorination reactivity of monochlorophenols in aqueous solutions over palladium/carbon catalyst / C. Xia, Y. Liu, J. Xu, J. Yu, W. Qin, X. Liang. // *Catalysis Communications*. – 2009. – V. 10. – P. 456-458.
259. Xia, C. The influence of ion effects on the Pd-catalyzed hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous solutions / C. Xia, Y. Liu, S. Zhou, C. Yang, S. Liu, S. Guo, Q. Liu, J. Yu, J. Chen. // *Catalysis Communications*. – 2009. – V. 10. – P. 1443-1445.
260. Xia, C. The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater / C. Xia, Y. Liu, S. Zhou, C. Yang, S. Liu, J. Xu, J. Yu, J. Chen, X. Liang. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 169. – P. 1029-1033.
261. Le, X. Fibrous nano-silica supported palladium nanoparticles: An efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol under mild conditions / X. Le, Z. Dong, X. Li, W. Zhang, M. Le, J. Ma. // *Catalysis Communications*. – 2015. – V. 59. – P. 21-25.

262. Jin, Z. The effect of triethylamine on the hydrodechlorination of chlorophenols on Pd/C at low temperature / Z. Jin, X. Wang, S. Wang, D. Li, G. Lu. // *Catalysis Communications*. – 2009. – V. 10. – P. 2027-2030.
263. Cheng, L. Hydrodechlorination of chlorophenols at low temperature over highly defective Pd catalyst / L. Cheng, Z. Jin, X. Wang. // *Catalysis Communications*. – 2013. – V. 41. – P. 60-64.
264. Jadbabaei, N. Development of Palladium-Resin Composites for Catalytic Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol / N. Jadbabaei, T. Ye, D. Shuai, H. Zhang. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 205. – P. 576-586.
265. Wang, Q. Recyclable and effective Pd/poly(N-isopropylacrylamide) catalyst for hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous solution / Q. Wang, J. Wang, D. Wang, M. Turhong, M. Zhang. // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 280. – P. 158-164.
266. Yuan, G. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations / G. Yuan, M.A. Keane. // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – V. 58. – P. 257-267.
267. Yuan, G. Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support / G. Yuan, M.A. Keane. // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 88. – P. 27-36.
268. Yuan, G. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C / G. Yuan, M.A. Keane. // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 225. – P. 510-522.
269. Yuan, G. Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects / G. Yuan, M.A. Keane. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 52. – P. 301-314.
270. Yuan, G. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K / G. Yuan, M.A. Keane. // *Catalysis Communications*. – 2003. – V. 4. – P. 195-201.
271. Xu, J. Simultaneous adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe nanoparticles with multi-walled carbon nanotube support / J. Xu, X. Lv,

- J. Li, Y. Li, L. Shen, H. Zhou, X. Xu. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 225-226. – P. 36-45.
272. Xu, J. Adsorption–dechlorination of 2,4-dichlorophenol using two specified MWCNTs-stabilized Pd/Fe nanocomposites / J. Xu, T. Sheng, Y. Hu, S. Ali Baig, X. Lv, X. Xu. // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 219. – P. 162-173.
273. Munoz, M. Size-controlled PtNi nanoparticles as highly efficient catalyst for hydrodechlorination reactions / M. Munoz, S. Ponce, G.-R. Zhang, B.J.M. Etzold. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 192. – P. 1-7.
274. Ma, X. Water: the most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst / X. Ma, Y. Liu, X. Li, J. Xu, G. Gu, C. Xia. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 165. – P. 351-359.
275. Za'mostna, L. Catalytic hydrodefluorination of fluoroaromatics with silanes as hydrogen source at a binuclear rhodium complex: Characterization of key intermediates / L. Za'mostna, M. Ahrens, T. Braun. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2013. – V. 155. – P. 132-142.
276. Fan, G. Effective catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol over a Rh immobilized on amine-functionalized magnetite nanoparticles in aqueous phase / G. Fan, Y. Ren, W. Jiang, C. Wang, B. Xu, F. Liu. // *Catalysis Communications*. – 2014. – V. 52. – P. 22-25.
277. Baeza, J.A. Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol / J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez. // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 240. – P. 271-280.
278. Witónska, I.A. Pd–Fe/SiO₂ and Pd–Fe/Al₂O₃ catalysts for selective hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol into phenol / I.A. Witónska, M.J. Walock, M. Binczarski, M. Lesiak, A.V. Stanishevsky, S. Karski. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – V. 393. – P. 248-256.

279. Zhou, J. Bimetallic Au-decorated Pd catalyst for the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol / J. Zhou, H. Chen, Q. Chen, Z. Huang. // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 387. – P. 588-594.
280. Пармон, В.Н. Термодинамический анализ влияния размера наночастиц активной фазы на адсорбционное равновесие и скорость гетерогенных каталитических процессов / В.Н.Пармон. / *Доклады Академии наук*. – 2007. – Т. 413, № 1. – С. 53-59.
281. Сергеев, Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев. // *Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева*. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 22-29.
282. Сергеев, Г.Б. Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев. // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 915-933.
283. Бухтияров, В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинко // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 167-181.
284. Антонов, А.Ю. Размерные эффекты в каталитических свойствах платины и серебра в отношении реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Антонов Алексей Юрьевич. – Москва, 2012. – 165 с.
285. Стрижак, П.Е. Геометрический и электронный подходы к размерным эффектам в гетерогенном катализе / П.Е. Стрижак, А.И. Трипольский, Г.Р. Космамбетова, О.З. Диденко, Т.Н. Гурник // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 131-142.
286. Van Hardeveld, R. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals / R. Van Hardeveld, F. Hartog. // *Surface Science*. – 1969. – Т. 15. – №. 2. – С. 189-230.
287. Luo, S. Discussion on the origin of magic numbers in clusters / S. Luo/ // *Materials Science*. – 2014. – P. 1-11. URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1411/1411.1007.pdf> (дата обращения 28.08.2022).

288. Shtaya-Suleiman aus Salfeet, M.A.M. Size-selective synthesis of nanometer-sized Palladium clusters and their hydrogen solvation behaviour: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität Göttingen / M.A.M. Shtaya-Suleiman aus Salfeet. – Göttingen, 2003. – 114 p.
289. Vargaftik, M.N. Strategies for Assembling Pd and Pt Atoms / M.N. Vargaftik, N.Yu. Kozitsyna, N.V. Cherkashina, R.I. Rudy, D.I. Kochubey, I.I. Moiseev. // Metal Clusters in Chemistry. V.3. Nanomaterials and Solid-state Cluster Chemistry / P. Braurstein, L.A. Oro, P.R. Raithby. – Weinheim (Federal Republic of Germany): WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. – P. 1364-1391.
290. de Jongh, L.J. Physical Properties of Metal Cluster Compounds. Model Systems for Nanosized Metal Particles / L.J. de Jongh. // Metal Clusters in Chemistry. V. 3. Nanomaterials and Solid-state Cluster Chemistry / P. Braurstein, L.A. Oro, P.R. Raithby. – Weinheim (Federal Republic of Germany): WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. – P. 1434-1453.
291. Uzio, D. Factors Governing the Catalytic Reactivity of Metallic Nanoparticles / D. Uzio, G. Berhault. // Catalysis Reviews. – 2010. – V. 52. – P. 106-131.
292. Sebetci, A. A density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters / A. Sebetci. // Chemical Physics. – 2006. – V. 331. – P. 9-18.
293. Sebetci, A. New minima for the Pt_8 cluster / A. Sebetci. // Computational Materials Science. – 2013. – V. 78. – P. 9-11.
294. Singh, N.B. Structure, vibrational, and optical properties of platinum cluster: a density functional theory approach / N.B. Singh, U. Sarkar. // Journal of Molecular Modeling. – 2014. – V. 20:2537. – P. 1-11.
295. Heredia, C.L. Characterization of Pt_n ($n = 2-12$) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study / C.L. Heredia, V. Ferraresi-Curotto, M.B. López. // Computational Materials Science. – 2012. – V. 53. – P. 18-24.

296. Yang, S.H. Density functional studies of small platinum clusters / S.H. Yang, D.A. Drabold, J.B. Adams, P. Ordejón, K. Glassford. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – V. 9. – P. L39-L45.
297. Bhattacharyya, K. Growth pattern and bonding trends in Pt_n (n = 2–13) clusters: Theoretical investigation based on first principle calculations / K. Bhattacharyya, C. Majumder // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – V. 446. – P. 374-379.
298. Li, R. Low-lying Pt_n cluster structures (n = 6–10) from global optimizations based on DFT potential energy surfaces: Sensitivity of the chemical ordering with the functional / R. Li, M. Odunlami, P. Carbonnière. // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2017. – V. 1107. – P. 136-141.
299. Imaoka, T. Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis / T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W.-J. Chun, M. Takahashi, K. Yamamoto. // *Nature Communications*. – 2017. – V. 8: 688. – P. 1-8.
300. Nair, A.S. Role of atomicity in the oxygen reduction reaction activity of platinum sub nanometer clusters: A global optimization study / A.S. Nair, A. Anoop, R. Ahuja, B. Pathak. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2021. – P. 1-15.
301. Chou, J.P. Ab initio random structure search for 13-atom clusters of fcc elements / J.P. Chou, C. R. Hsing, C. M. Wei, C. Cheng, C. M. Chang. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25:125305. – P 1-7.
302. Stenlid, J.H. σ-Holes on Transition Metal Nanoclusters and Their Influence on the Local Lewis Acidity / J.H. Stenlid, A.J. Johansson, T. Brinck. // *Crystals*. – 2017. – V. 7:222. – P. 1-19.
303. Nie, A. Structural Evolution of Subnano Platinum Clusters / A. Nie, J. Wu, C. Zhou, S. Yao, C. Luo, R.C. Forrey, H. Cheng. // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2017. – V. 107. – P. 219-224.
304. Gangwar, P. Density functional studies on the conversion of hydrogen cyanide to vinyl isocyanide using carbon-supported platinum catalysts /

- P. Gangwar, M. Tiwari, A. Narwal, C.N. Ramachandran. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2021. – V. 1205. – P. 113442.
305. Yan, G. CO₂ hydrogenation to formic acid over platinum cluster doped defective graphene: A DFT study / G. Yan, Zh. Gao, M. Zhao, W. Yang, X. Ding. // Applied Surface Science. – 2020. – V. 517. – P. 146200.
306. Nigam, S. Substrate induced reconstruction and activation of platinum clusters: A systematic DFT study / S. Nigam, Ch. Majumder. // Applied Surface Science. – 2017. – V. 422. – P. 1075-1081.
307. Daramola, D.A. Theoretical study of ammonia oxidation on platinum clusters – Adsorption of ammonia and water fragments / D.A. Daramola, G.G. Botte. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2012. – V. 989. – P. 7-17.
308. Qi, Q. Theoretical investigation on the interaction of subnano platinum clusters with graphene using DFT methods / Q. Qi, H. Liu, W. Feng, H. Tian, H. Xu, X. Huang. // Computational Materials Science. – 2015. – V. 96. – P. 268-276.
309. Hamad, B. Investigation of the stability of platinum clusters and the adsorption of nitrogen monoxide: first principles calculations / B. Hamad, Z. El-Bayyari, A. Marashdeh. // Chemical Physics. – 2014. – V. 443. – P. 26-32.
310. Aprá, E. Density-Functional Calculations on Platinum Nanoclusters: Pt₁₃, Pt₃₈, and Pt₅₅ / E. Aprá, A. Fortunelli. // Journal of Physical Chemistry A. – 2003. – V. 107. – P. 2934-2942.
311. Wang, X. Structures and structural evolution of Pt_n (n = 15–24) clusters with combined density functional and genetic algorithm methods / X. Wang, D. Tian. // Computational Materials Science. – 2009. – V. 46. – P. 239-244.
312. Shibuta, Y. Ab initio molecular dynamics simulation of ethanol decomposition on platinum cluster at initial stage of carbon nanotube growth / Y. Shibuta, K. Shimamura, R. Arifin, F. Shimojo. // Chemical Physics Letters. – 2015. – V. 636. – P. 110-116.
313. Miura, K. Theoretical study of the oxygen adsorption energy for the supported Pt cluster, focused on the electronic metal-support interaction / K.

- Miura, F. Kimata, R. Watanabe, C. Fukuhara. // Surface Science. – 2021. – V. 704:121747. – P. 1-9.
314. Zhao, Z.-J. Tuning the selectivity for ring-opening reactions of methylcyclopentane over Pt catalysts: A mechanistic study from first-principles calculations / Z.-J. Zhao, L.V. Moskaleva, N. Rösch. // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 285. – P. 124-133.
315. Kliewer, C.J. Furan Hydrogenation over Pt(111) and Pt(100) Single-Crystal Surfaces and Pt Nanoparticles from 1 to 7 nm: A Kinetic and Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study / C.J. Kliewer, C. Aliaga, M. Bieri, W. Huang, C.-K. Tsung, J.B. Wood, K. Komvopoulos, G.A. Somorjai. // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – P. 13088-13095.
316. Miura, K. Theoretical study of the oxygen adsorption energy for the supported Pt cluster, focused on the electronic metal-support interaction / K. Miura, F. Kimata, R. Watanabe, C. Fukuhara. // Surface Science. – 2021. – V. 704:121747. – P. 1-9.
317. Wang, Y. Density Functional Theory Study on the Nucleation and Growth of Ptn Clusters on γ -Al₂O₃ (001) Surface / Y. Wang, B. Xiang, H.-Q. Yang, C.-W. Hu. // American Chemical Society Omega. – 2017. – V. 2. – P. 3250-3259.
318. Wella, S.A. Platinum single-atom adsorption on graphene: a density functional theory study / S.A. Wella, Y. Hamamoto, Suprijadi, Y. Morikawa, I. Hamada. // Nanoscale Advances. – 2019. – V. 1. – Iss. 3. – P. 1165-1174.
319. Chi, D.H. Electronic structures of Pt clusters adsorbed on (5, 5) single wall carbon nanotube / D.H. Chi, N.T. Cuong, N.A. Tuan, Y.-T. Kim, H.T. Bao, T. Mitani, T. Ozaki, H. Nagao. // Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 432. – P. 213-217.
320. Cuong, N.T. Density functional study of Pt₄ clusters adsorbed on a carbon nanotube support / N.T. Cuong, A. Sugiyama, A. Fujiwara, T. Mitani, D.H. Chi. // Physical Review B. – 2009. – V. 79:235417. – P. 1-7.

321. Okazaki-Maeda, K. Structures of Pt clusters on graphene by first-principles calculations / K. Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, S. Tanaka, M. Kohyama. // Surface Science. – 2010. – V. 604. – P. 144-154.
322. Wella, S.A. Platinum single-atom adsorption on graphene: a density functional theory study / S.A. Wella, Y. Hamamoto, Suprijadi, Y. Morikawa, I. Hamada. // Nanoscale Advances. – 2019. – V. 1. – P. 1165-1174.
323. Zhou, Ch. On the Sequential Hydrogen Dissociative Chemisorption on Small Platinum Clusters: A Density Functional Theory Study / Ch. Zhou, J. Wu, A. Nie, R.C. Forrey, A. Tachibana, H. Cheng. // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, № 34. – P. 12773-12778.
324. Zhou, Ch. Sequential H₂ Chemisorption and H Desorption on Icosahedral Pt₁₃ and Pd₁₃ Clusters: A Density Functional Theory Study / Ch. Zhou, Sh. Yao, J. Wu, L. Chen, R.R. Forrey, H. Cheng. // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2009. – V. 6. – P. 1320-1327.
325. Meng, Q. Sequential Hydrogen Dissociation from a Charged Pt₁₃H₂₄ Cluster Modeled by Ab Initio Molecular Dynamics / Q. Meng, P. Stanley May, M.T. Berry, D. Kilin. // International Journal of Quantum Chemistry. – 2012. – V. 112. – P. 3896-3903.
326. Rungnim, C. Hydrogen storage performance of platinum supported carbon nanohorns: A DFT study of reaction mechanisms, thermodynamics, and kinetics / C. Rungnim, K. Faungnawakij, N. Sano, N. Kungwan, S. Namuangruk. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – Iss. 52. – P. 23336-23345.
327. Nieminen, V. Intrinsic Metal Size Effect on Adsorption of Organic Molecules on Platinum / V. Nieminen, K. Honkala, A. Taskinen, D.Yu. Murzin. // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112(17). – P. 6822-6831.
328. Moseler, M. Structure and Magnetism of Neutral and Anionic Palladium Clusters / M. Moseler, H. Häkkinen, R.N. Barnett, U. Landman. // Physical review letters. – 2001. – V. 86, № 12. – P. 2545-2548.

329. Zacarias, A.G. Lowest Energy States of Small Pd Clusters Using Density Functional Theory and Standard ab Initio Methods. A Route to Understanding Metallic Nanoprobes / A.G. Zacarias, M. Castro, J.M. Tour, J.M. Seminario. // Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – V. 103. – P. 7692-7700.
330. Bertani, V. Density Functional Study of the Interaction of Palladium Clusters with Hydrogen and CH_x Species / V. Bertani, C. Cavallotti, M. Masi, S. Carrà. // Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – V. 104. – P. 11390-11397.
331. Köster, A.M. On the Ground State of Pd₁₃ / A.M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz, D.R. Roy, J.U. Reveles, S.N. Khanna. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – P. 12192-12196.
332. Nava, P. Density functional study of palladium clusters / P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrichs. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – V. 5. – P. 3372-3381.
333. Pelzer, A. H₂ Reactions on Palladium Clusters / A. Pelzer, J. Jellinek, K.A. Jackson. // Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 117. – Iss. 40. – P. 10407-10415.
334. Efremenko, I. Carbon-supported palladium catalysts. Molecular orbital study / I. Efremenko, M. Sheintuch. // Journal of Catalysis. – 2003. – V. 214. – P. 53-67.
335. Mason, M.G. Electronic structure of supported small metal clusters / M.G. Mason. // Physical Review B. – 1983. – V. 27. – Iss. 2. – P. 748-762.
336. Hussain, R. Density functional theory study of palladium cluster adsorption on a graphene support / R. Hussain, M. Saeed, M.Y. Mehboob, S.U. Khan, M.U. Khan, M. Adnan, M. Ahmed, J. Iqbal, K. Ayub. // The Royal Society of Chemistry. – 2020. – V. 10. – P. 20595-20607.
337. Prasomsri, T. Anchoring Pd nanoclusters onto pristine and functionalized single-wall carbon nanotubes: A combined DFT and experimental study / T. Prasomsri, D. Shi, D.E. Resasco. // Chemical Physics Letters. – 2010. – V. 497. – Iss. 1-3. – P. 103-107.
338. Zhou, C. Hydrogen dissociative chemisorption and desorption on saturated subnano palladium clusters (Pd_n, n = 2–9) / C. Zhou, S. Yao, J. Wu, R.C. Forrey,

- L. Chen, A. Tachibanad, H. Cheng. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – P. 5445-5451.
339. Ni, M. Density functional study of hydrogen adsorption and dissociation on small Pd_n ($n = 1-7$) clusters / M. Ni, Z. Zeng. // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2009. – V. 910. – P. 14-19.
340. Мацура, В.А. Квантовохимическое исследование диссоциации молекулы H_2 на кластерах палладия / В.А. Мацура, Н.С. Панина, В.Б. Украинцев, А.П. Шпаченко, В.В. Платонов, О.М. Таценко, А.И. Панин. // *Журнал общей химии*. – 2004. – Т. 74, № 7. – С. 1057-1062.
341. Lee, H.-W. Size effect of Pd clusters on hydrogen adsorption / H.-W. Lee, C.-M. Chang. // *Journal Of Physics: C Ondensed Matter*. – 2011. – V. 23:045503. – P.1-5.
345. Петриев, И.С. Моделирование поглощения водорода палладием и сплавами палладия с серебром / И.С. Петриев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, Г.Ф. Копытов, В.А. Исаев. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2018. – Т. 61, № 10. – С. 131-135.
343. Liu, X. DFT study on the adsorption and dissociation of H_2 on Pd_n ($n = 4, 6, 13, 19, 55$) clusters / X. Liu, D. Tian, Ch. Meng. // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – V. 1080. – P. 105-110.
344. Shamsiev, R.S. Quantum chemical study of H_2 adsorption on Pd_{21} cluster / R.S. Shamsiev, F.O. Danilov. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2017. – V. 66, № 3. – P. 395-400.
345. Zhou, Ch. Hydrogen sequential dissociative chemisorption on Ni_n ($n = 2-9, 13$) clusters: comparison with Pt and Pd / Ch. Zhou, Sh. Yao, Q. Zhang, J. Wu, M. Yang, R.C. Forrey, H. Cheng. // *Journal of Molecular Modeling*. – 2011. – V. 17. – P. 2305-2311.
346. López-Corral, I. DFT study of H_2 adsorption on Pd-decorated single walled carbon nanotubes with C-vacancies / I. López-Corral, J. de Celis, A. Juan, B. Irigoyen. // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – V. 37. – P. 10156-10164.

347. López, M.J. Palladium Clusters Anchored on Graphene Vacancies and Their Effect on the Reversible Adsorption of Hydrogen / M.J. López, I. Cabria, J.A. Alonso // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 5081-5090.
348. Alonso, J.A. Interaction of Hydrogen with Palladium Clusters Deposited on Graphene / J.A. Alonso, A. Granja, I. Cabria, M.J. López // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – V. 1702(1):050002. – P. 1-3.
349. Granja-DelRío, A. Absence of spillover of hydrogen adsorbed on small palladium clusters anchored to graphene vacancies / A. Granja-DelRío, M. Alducin, J.I. Juaristi, M.J. López, J.A. Alonso. // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 559. – P. 149835.
350. Rangel, E. Theoretical study of hydrogen adsorption on nitrogen doped graphene decorated with palladium clusters / E. Rangel, E. Sansores. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – Iss. 12. – P. 6558-6566.
351. Mushrif, S.H. Energetics and dynamics of hydrogen adsorption, desorption and migration on a carbon-supported palladium cluster / S.H. Mushrif, A.D. Rey, G.H. Peslherbe. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20(46). – P. 10503-10510.
352. Doyle, A.M. Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals? / A.M. Doyle, S.K. Shaikhutdinov, S.D. Jackson, H.-J. Freund // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – V. 42. – P. 5240-5243.
353. Neurock, M. The Importance of Transient States at Higher Coverages in Catalytic Reactions / M. Neurock, V. Pallassana, R.A. van Santen. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122, № 6. – P. 1150-1153.
354. Wang, Sh. A DFT study of furan hydrogenation and ring opening on Pd(111) / Sh. Wang, V. Vorotnikov, D.G. Vlachos. // *Green Chemistry*. – 2014. – V. 16. – P. 736-747.
355. Шапенова, Д.С. Восстановительная циклизация 2-(2-нитрофенокси)карбонильных соединений / Д.С. Шапенова, М.К. Беяцкий. // *Вестник Тюменского государственного университета*. – 2011. – № 5. – С. 119-123.

356. Родионов, А.В. Синтез и свойства тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианинов / А.В. Родионов, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников. // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, № 1. – С. 104-109.
357. Майзлиш, В.Е. Металлокомплексы тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина / В.Е. Майзлиш, А.В. Родионов, Г.П. Шапошников. // Патент на изобретение RU 2507229 С1, 20.02.2014. Заявка № 2012125493/05 от 19.06.2012. 11 с.
358. Авторское свидетельство SU 1671665 А1. Способ получения 5,15-ди(нитрофенил)-порфинов / Н.Ж. Мамардашвили, А.С. Семейкин, О.А. Голубчиков, Б.Д. Березин. Заявка № 4472853 от 11.08.1988: опубл. 23.08.1991.
359. Семейкин, А.С. Синтез тетра(нитрофенил)порфинов и их восстановление до тетра(аминофенил)порфинов / А.С. Семейкин, О.И. Койфман, Б.Д. Березин. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 1985. – Т. 28, № 11. – С. 47-51.
360. Герасимова, Е.В. Электрокатализаторы на основе платины и углеродных наноструктур: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Герасимова, Екатерина Владимировна. – Черноголовка, 2011. – 145 с.
361. **Magdalinova, N.A.** Hydrogenation and hydroamination in the presence of catalysts based on platinum and carbon nanofibers / N.A. Magdalinova, M.V. Klyuev. // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56, № 12. – P. 1123-1127.
362. Калмыков, П.А. Гидрирование органических соединений в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Калмыков Павел Алексеевич. – Иваново, 2016. – 133 с.
363. Клюев, М.В. Каталитический синтез аминов: монография / М.В. Клюев, М.Г. Абдуллаев. – Иваново: Изд-во «Ив.гос.ун-т», 2004. – 160 с.
364. Клюев, М.В. Синтез ароматических и жирноароматических аминов – лекарственных веществ и полупродуктов на металлполимерных катализаторах. В кн. Успехи в нефтехимическом синтезе

- полифункциональных ароматических соединений / М.В. Клюев, М.Г. Абдуллаев. – Москва: «Химия», 2005. – С. 230-248.
365. Клюев, М.В. Каталитический синтез аминов гидрированием и гидроаминированием: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03, 02.00.13 / Клюев Михаил Васильевич. – М., 1991. – 368 с.
366. Клюев, М.В. Восстановление нитросоединений в присутствии металлокомплексов / М.В. Клюев, А.В. Булатов, М.Л. Хидекель. – Черноголовка: Препринт ОИХФ АН СССР., 1987. – 31 с.
367. Клюев, М.В. Гидрирование и гидроаминирование на соединениях палладия, иммобилизованных в полимерных матрицах / М.В. Клюев, А.А. Насибулин. // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37, № 2. – С. 231-244.
368. Беляев, С.В. Влияние характера ненасыщенных связей в органических соединениях на скорость их гидрирования на палладийсодержащем ионите / С.В. Беляев, А.А. Насибулин, М.В. Клюев. // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 4. – С. 295-298.
369. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. – 1999. – с. 470.
370. Вершинин, Н.Н. Синтез и физико-химические свойства каталитически активных наноалмазов / Н.Н. Вершинин, В.А. Бакаев, О.Н. Ефимов, И.И. Коробов, А.Л. Гусев, А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль. // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 9. – С. 123-127.
371. Вершинин, Н.Н. Окисление монооксида углерода на каталитически активных наноалмазах / Н.Н. Вершинин, В.А. Бакаев, А.Л. Гусев, О.Н. Ефимов // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 10. – С. 85-93.
372. Macrae, C.F. New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures / C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood. // Journal of Applied Crystallography. – 2008. – V. 41. – P. 466-470.

373. Spek, A.L. Structure validation in chemical crystallography / A.L. Spek. // *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr.* – 2009. – V. 65 (Pt 2). – P. 148-155.
374. Liu, T. Diversity-Oriented Synthesis of Heterocycles: Al(OTf)₃-Promoted Cascade Cyclization and Ionic Hydrogenation / T. Liu, W. Jia, Q. Xi, Y. Chen, X. Wang, D. J. Yin. // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2018. – V. 83. – Iss. 3. – P. 1387-1393.
375. Сокольский, Д. В. Гидрирование в растворах / Д.В. Сокольский. – Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1979. – 436 с.
376. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – 3-е. изд. – Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1982. – 592 с.
377. Lühring, P. Gas Solubilities (H₂, He, N₂, CO, O₂, Ar, CO₂) in Organic Liquids at 293,2 K / P. Lühring, A. Schumpe. // *Journal of Chemical & Engineering Data.* – 1989. – V. 34, № 2. – P. 250-252.
378. Березин, И.В. Практический курс химической и ферментативной кинетики / И.В. Березин, А.А. Клесов. – М.: Изд. МГУ, 1976. – 265 с.
379. HyperChem[®] Release 7.52 for Windows. Molecular Modeling System. Seriennr. 12–750–1503700446. – Gainesville: Hypercube Inc., 2005.
380. Granovsky A.A. // Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
381. Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, Elbert S.T., M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. // *Journal of Computational Chemistry.* – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.
382. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.,T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M.,

Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 2003.

383. NWChem. http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page

384. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Freeware version of Chemcraft for Windows. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>

385. PASS Online. <http://www.way2drug.com/passonline/>

386. **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.

387. 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.

388. **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.

389. **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.

390. **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.

391. 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.

392. Kalmykov, P.A. Palladium-containing graphene-like materials: preparation and application as hydrogenation catalysts / P.A. Kalmykov, **N.A. Magdalinova**, M.V. Klyuev, A.A. Arbuzov, B.P. Tarasov. // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56, № 6. – P. 503-509.

393. Ключев, М.В. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность / Ключев М.В., А.А. Арбузов, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков, Б.П. Тарасов. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1331-1335.

394. 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.

395. 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.

396. **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.

397. **Магдалинова, Н.А.** Жидкофазное гидрирование 5-нитросалициловой кислоты в присутствии палладийсодержащих катализаторов / Н.А. Магдалинова, И.Д. Балагадасова, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 82. – № 4. – С. 17-23.
398. **Магдалинова, Н.А.** Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитическом гидрировании нитробензола / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 82. – № 8. – С. 61-68.
399. Зеватский, Ю.Э. Некоторые современные методы оценки реакционной способности органических соединений / Ю.Э. Зеватский, Д.В. Самойлов // Журнал органической химии. – 2007. – Т. 43. – Вып. 4. – С. 487-503.
400. Клопман, Г. Общая теория возмущений и ее применение к химической реакционной способности. / Г. Клопман. В сб.: Реакционная способность и пути реакций / под ред. Г. Клопмана: пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 384 с.
401. Волкова, Т.Г. Теоретическое изучение реакционной способности орто-замещенных нитробензолов в гидрировании: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03: 02.00.04 / Волкова Татьяна Геннадьевна. – Иваново, 1998. – 130 с.
402. Ключев, М.В. Квантовохимические расчеты и прогнозирование скорости гидрирования ненасыщенных органических соединений / М.В. Ключев, Т.Г. Волкова, **Н.А. Магдалинова**. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 3. – С. 3-10.
403. Волкова, Т.Г. Молекулярные дескрипторы реакционной способности 2-замещенных нитробензолов в гидрировании / Т.Г. Волкова, И.О. Стерликова, М.В. Ключев. // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1668-1671.
404. Бурштейн, К.Я. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. / К.Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – 104 с.
405. Симкин, Б.Я. Квантово-химическая и статистическая теория растворов / Б.Я. Симкин, И.И. Шейхт. – М.: Химия, 1989. – 256 с.

406. Li, H. Improving the Efficiency and Convergence of Geometry Optimization with the Polarizable Continuum Model: New Energy Gradients and Molecular Surface Tessellation / H. Li, J.H. Jensen. // Journal of Computational Chemistry. – 2004. – V. 25, № 12. – P. 1449-1462.
407. Прозоров, Д.А. Адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Прозоров Дмитрий Алексеевич. – Нижний Новгород. – 2019. – 335 с.
408. Антипин, И.С. Квантово-химическая модель описания сольватационного эффекта в реакциях переноса протона. Предсказание кислотности органических соединений в газовой фазе / И.С. Антипин, В.Б. Мушкин, А.И. Коновалов. // Журнал органической химии. – 1997. – Т. 33. – Вып. 7. – С. 1015-1020.
409. Варваркин, С.В. Методы получения 5-аминосалициловой кислоты / С.В. Варваркин, Н.Э. Балугев, В.С. Селиванова, Н.П. Герасимова. // Вопросы науки и образования: теоретические и практические аспекты: материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. – Нефтекамск: Научно-издательский центр «Мир науки», 2021. – С. 16-21.
410. Шапина, М.В. Применение препаратов 5-аминосалициловой кислоты для лечения язвенного колита в различных режимах дозирования / М.В. Шапина, И.Л. Халиф. // Медицинский совет. – 2017. – № 15. – С. 44-50.
411. Варваркин, С.В. Квантово-химическое исследование реакции карбоксилирования 4-аминофенола, 4-ацетиламинофенола и их солей в синтезе 5-аминосалициловой кислоты. / С.В. Варваркин, М.Е. Соловьев, Н.П. Герасимова. // От химии к технологии шаг за шагом. – 2022. – Т. 3, № 3. – С. 27-33.
412. Чалых, Э.А. Способ получения 5-аминосалициловой кислоты / Э.А. Чалых, М.М. Серова, Т.Д. Шурякова, Л.К. Табунова, А.И. Козлов. // Патент SU 1159919. 1985. 3 с.
413. Абдуллаев, М.Г. Особенности процесса гидрирования *n*-нитросалициловой кислоты в присутствии органометаллических

- катализаторов / М.Г. Абдуллаев. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: естественные науки. – 2020. – Т. 35, № 2. – С. 76-87.
414. Бояринцева, О.Н. Способ получения 5-аминосалициловой кислоты для фармацевтических целей. / О.Н. Бояринцева, И.А. Кабанова, Л.А. Иванова, Е.М. Алексеенко. // Патент RU 2155746. 2000. 9 с.
415. Абдуллаев, М.Г. Усовершенствованный метод синтеза *n*-аминосалициловой кислоты на органометаллических катализаторах / М.Г. Абдуллаев. // Химико-фармацевтический журнал. – 2021. – Т. 55, № 1. – С. 50-55.
416. Шапошников, Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш. / Под ред. О.И. Койфмана. – М.: URSS, 2013. – 480 с.
417. Шапошников, Г.П. Электрофизические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированного фталоцианина / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш. // В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 2. Под ред. Голубчикова О.А. – СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1999. – С. 190-222.
418. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
419. Inabe, T. Phthalocyanines – Versatile Components of Molecular Conductors / T. Inabe, H. Tajima // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, № 11. – P. 5503-5533.
420. Wöhrle, D., Phthalocyanines and Related Macrocycles in Organic Photovoltaic Junctions / D. Wöhrle, L. Kreienhoop, D. Schlettwein. // Phthalocyanines – Properties and Applications / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH, 1996. – V. 4. – P. 223-229.
421. Koifman, O.I. Macroheterocyclic Compounds – a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices / O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya. // Macroheterocycles. –2020. – V. 13(4). – P. 311-467.
422. Lo, P.C. The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer / P.C. Lo, M.S. Rodríguez-

- Morgade, R.K. Pandey, D. Ng, T. Torres, F. Dumoulin. // Chemical Society Reviews. – 2020. – V. 49. – P. 1041-1056.
423. Вёрле, Д. Фотодинамическая терапия рака: второе и третье поколения фотосенсибилизаторов / Д. Вёрле, А. Гирт, Т. Богдан-Рай, Г. Шнурпфайл, М. Шопова // Изв. АН Сер. Хим. – 1998. – № 5. – С. 836-845.
424. Zagal, J.H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions / J.H. Zagal. // Coordination Chemistry Reviews. – 1992. – V. 119. – P. 89-136.
425. Усольцева, Н.В. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Н.В. Усольцева, О.Б. Акопова, В.В. Быкова. / Под ред. Н.В. Усольцевой. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. – 546 с.
426. Elizarova, G.L. Homogeneous catalysts for dioxygen evolution from water. oxidation of water by trisbipyridylruthenium(III) in the presence of metallophthalocyanines / G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, N.V. Lozhkina, V.E. Maizlish, V.N. Parmon. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1981. – V. 16, № 2-3. – P. 285-288.
427. Пашковская, А.А. Взаимодействие тетразамещенного катионного фталоцианина алюминия с искусственными и природными мембранами / А.А. Пашковская, И.В. Перевощикова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, Е.А. Котова, Ю.Н. Антоненко. // Биохимия. – 2009. – Т. 34, № 9. – С. 1252-1259.
428. Аскарлов, К.А. Порфирины: структура, свойства, синтез / К.А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева; под ред. Н.С. Ениколопяна. – М.: Наука. 1985 – 333 с.
429. Халезов, О.И. Получение медного комплекса тетра(3-амино-5-*трет*-бутил)фталоцианина / О.И. Халезов, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу, Б.Д. Березин. // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». – 1999. – Т. 42, № 3. – С. 23-27.
430. **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.

431. Мироненко, Р.М. Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений: дисс... д-ра хим. наук. 1.4.14. Кинетика и катализ / Мироненко Роман Михайлович. – Москва, 2024. 361 с.

432. 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.

433. 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. Ключев, П.А. Калмыков, Б.П. Тарасов, **Н.А. Магдалинова**, В.Е. Мурадян. – 6 с.
434. 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.
435. Klyuev, M.V. Hydrogenation catalysts of organic compounds based on carbon nanomaterials / M.V. Klyuev, **N.A. Magdalinova**. // *Nanoscience and Technology*. – 2019. – V. 10, № 4. – P. 293-302.
436. 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.
437. **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.
438. 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.
439. 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.
440. Gómez-Sainero, L.M. Carbon-supported palladium catalysts for liquid-phase hydrodechlorination of carbon tetrachloride to chloroform / L.M. Gómez-Sainero, J.M. Grau, A. Arcoya, X.L. Seoane. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – V. 130. – P. 2009-2014.

441. Gómez-Sainero, L.M. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride to chloroform in the liquid phase with a Pd/carbon catalyst. Study of the mass transfer steps / L.M. Gómez-Sainero, X.L. Seoane, E. Tijero, A. Arcoya. // *Chemical Engineering Science*. – 2002. – V. 57. – P. 3565-3574.
442. Gómez-Sainero, L.M. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4 to CHCl_3 on Pd/Carbon catalysts: nature and role of Pd active species / L.M. Gómez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro, A. Arcoya. // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 209. – P. 279-288.
443. Gómez-Sainero, L.M. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the liquid phase on a Pd/carbon catalyst: kinetic and mechanistic studies / L.M. Gómez-Sainero, X.L. Seoane, A. Arcoya. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 53. – P. 101-110.
444. Терехов, А.В. Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 1. Превращения четыреххлористого углерода / А.В. Терехов, Л.Н. Занавескин, К.Л. Занавескин, О.А. Конорев. // *Катализ в промышленности*. – 2012. – № 6. – С. 39-47.
445. Mackenzie, K. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition / K. Mackenzie, H. Frenzel, F.-D. Kopinke. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 63. – P. 161-167.
446. Ma, Y. Reduction of carbon tetrachloride by nanoscale palladized zero-valent iron@graphene composites: Kinetics, activation energy, effects of reaction conditions and degradation mechanism / Y. Ma, X. Lv, Q.I. Yang, Y. Wang, X. Chen. // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – V. 542. – P. 252-261.
447. Bae, J.W. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4 in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate / J.W. Bae, E.J. Jang, D.H. Jo, J.S. Lee, K.H. Lee. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – V. 206. – P. 225-238.

448. 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.
449. **Магдалинова, Н.А.** Квантово-химическое моделирование реакции синтеза гексагидрофеноксазинов в этаноле / Н.А. Магдалинова, Л.В. Иванова, М.В. Ключев. // Вестник Ивановского государственного университета. Серия: Естественные, общественные науки. – 2021. – № 2. – С. 41-45.
450. **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. 645-50.
451. Волкова, Т.Г. Квантово-химический расчет моделей активных центров катализаторов гидрирования на основе палладия / Т.Г. Волкова, М.В. Ключев. // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 3. – С. 194-196.
452. Ключев, М.В. Каталитическое аминирование спиртов, альдегидов и кетонов / М.В. Ключев, М.Л. Хидекель. // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, № 1. – С. 25-53.
453. Усанова, Н.Н. Конформационный анализ молекул азометинов с жидкокристаллическими свойствами и исследование их реакционной способности при гидрировании в ДМФА на палладиевом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.03 / Усанова Надежда Николаевна. – Иваново, 2008. – 130 с.
454. Волкова, Т.Г. Структура и свойства ароматических и жирноароматических азометинов / Т.Г. Волкова, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 3. – С. 15-25.
455. Волкова, Т.Г. Исследование терминальных взаимодействий между молекулами *N*-*n*-бутилоксибензилиден-*N*-толуидина / Т.Г. Волкова, И.О. Стерликова, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев. // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 6. – С. 933-935.
456. Чумаков, Ю.М. Кристаллические структуры продуктов конденсации 3,5-дибромсалицилового альдегида со стрептоцидом, норсульфазолом и этазолом / Ю.М. Чумаков, В.И. Цапков, Б.Я. Бочелли, С.А. Паломарес-

- Санчес, Р.С. Орtiz, А.П. Гуля. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 5. – С. 933-939.
457. Xu, T.-T. Crystal and molecular structure of two new Schiff bases: paeonol-ethylenediamine and paeonol-1,3-propylenediamine / T.-T. Xu, X.-Y. Xu, J. Gao, Sh.-Sh. Ni, D.-Q. Wang, L.-D. Lu, X.-J. Yang, X. Wang. // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 189-193.
458. Мамедова, П.Ш.Г. Основания Шиффа (азометины): свойства и области применения / П.Ш.Г. Мамедова, Л.А.Г. Мехдиева, Э.Р.О. Бабаев. // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. – 2023. – №4 (72). – С. 120-125.
459. Волкова, Т.Г. Виртуальный скрининг органических соединений: теоретические и практические основы методологии / Т.Г. Волкова, Я.А. Иваненков, К.В. Балакин, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 10. – С. 3-20.
460. Волкова, Т.Г. Прогнозирование мишень-специфичной активности алкилиденанилинов и полученных из них вторичных аминов: компьютерная модель / Т.Г. Волкова, К.В. Балакин, Я.А. Иваненков, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 2. – С. 13-17.
461. **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.
462. **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.

463. Животягина, С.Н. Исследование структуры молекул азометинов и их реакционной способности в жидкофазном каталитическом гидрировании: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Животягина Светлана Николаевна. – Иваново, 2005. – 120 с.
464. Животягина, С.Н. Квантовохимическое исследование строения молекул азометинов и их реакционной способности в жидкофазном каталитическом гидрировании / С.Н. Животягина, М.В. Ключев, Т.Г. Волкова, **Н.А. Магдалинова**. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2007. – Т. 50, № 7. – С. 28-32.
465. **Магдалинова, Н.А.** Молекулярное моделирование хлорзамещенных алкилиденанилинов и прогнозирование скорости гидрирования / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев, Т.Г. Волкова. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2007. – Т. 50, № 10. – С. 17-20.
466. **Магдалинова, Н.А.** Алкилиденанилины: структура и реакционная способность в гидрировании: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04 / Магдалинова Наталья Александровна. – Иваново, 2009. – 116 с.
467. **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.
468. **Магдалинова, Н.А.** Жидкофазное гидрогенизационное аминирование алифатических альдегидов нитрофенолами на палладиевом катализаторе / Н.А. Магдалинова, К.К. Сябетова, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79, № 8. – С. 36-42.
469. Albanese, D. Straightforward Synthesis of 2-Substituted 3,4-Dihydro-2H-1,4-benzoxazines under Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Conditions / D. Albanese, D. Landini, V. Lupi, M. Penso. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – V. 42, №4. – P. 680-686.
470. Rao, R.K. Highly Efficient Copper-Catalyzed Domino Ring Opening and Goldberg Coupling Cyclization for the Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-1,4-

- benzoxazines / R.K. Rao, A.B. Naidu, G. Sekar. // *Organic Letters*. – 2009. – V. 11, № 9. – P. 1923-1926.
471. Liu, Z. Efficient synthesis of 2,3-dihydro-1,4-benzoxazines via intramolecular copper-catalyzed O-arylation / Z. Liu, Y. Chen. // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – V. 50. – Iss. 27. – P. 3790-3793.
472. Liu, T. Diversity-Oriented Synthesis of Heterocycles: Al(OTf)₃-Promoted Cascade Cyclization and Ionic Hydrogenation / T. Liu, W. Jia, Q. Xi, Y. Chen, X. Wang, D. Yin. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V. 83. – Iss. 3. – P. 1387-1393.
473. Brown, D.W. The Synthesis of Reduced Phenoxazines as Potential Chain-Breaking Antioxidants / D.W. Brown, A. Ninan, M. Sainsbury. // *Synthesis*. – 1997. – V. 8. – P. 895-898.
474. Baraldi, P.G. 7-Oxo-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]quinoline-6-Carboxamides as Selective CB2 Cannabinoid Receptor Ligands: Structural Investigations around a Novel Class of Full Agonists / P.G. Baraldi, G. Saponaro, A.R. Moorman, R. Romagnoli, D. Preti, S. Baraldi, E. Ruggiero, K. Varani, M. Targa, F. Vincenzi, M.A. Tabrizi. // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2012. – V. 55. – Iss. 14. – P. 6608-6623.
475. Bunce, R.A. Dihydrobenzoxazines and tetrahydroquinoxalines by a tandem reduction-reductive amination reaction / R.A. Bunce, D.M. Herron, L.Y. Hale. // *Journal Heterocyclic Chemistry*. – 2003. – V. 40. – P. 1031-1039.
476. Gao, S. Synthesis and Crystal Structure of N-Dichloroacetyl-3,4-dihydro-3-methyl-6-chloro-2H-1,4-benzoxazine / S. Gao, H.-T. Qu, F. Ye, Y. Fu. // *Journal of Chemistry*. – 2015. – P. 1-5.
477. Ye, F. Studies on the synthesis of 3-methyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazine / F. Ye, X.-L. Zhou, H.-T. Qu, K.-H. Yi, Y. Fu. // *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*. – 2015. – V. 29. – Iss. 6. – P. 1525-1528.
478. Nishiwaki, N. Synthesis of 2,6-disubstituted pyrido[2,3-b][1,4]oxazines / N. Nishiwaki, M. Hisaki, M. Ono, M. Ariga. // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – Iss. 36. – P. 7403-7407.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

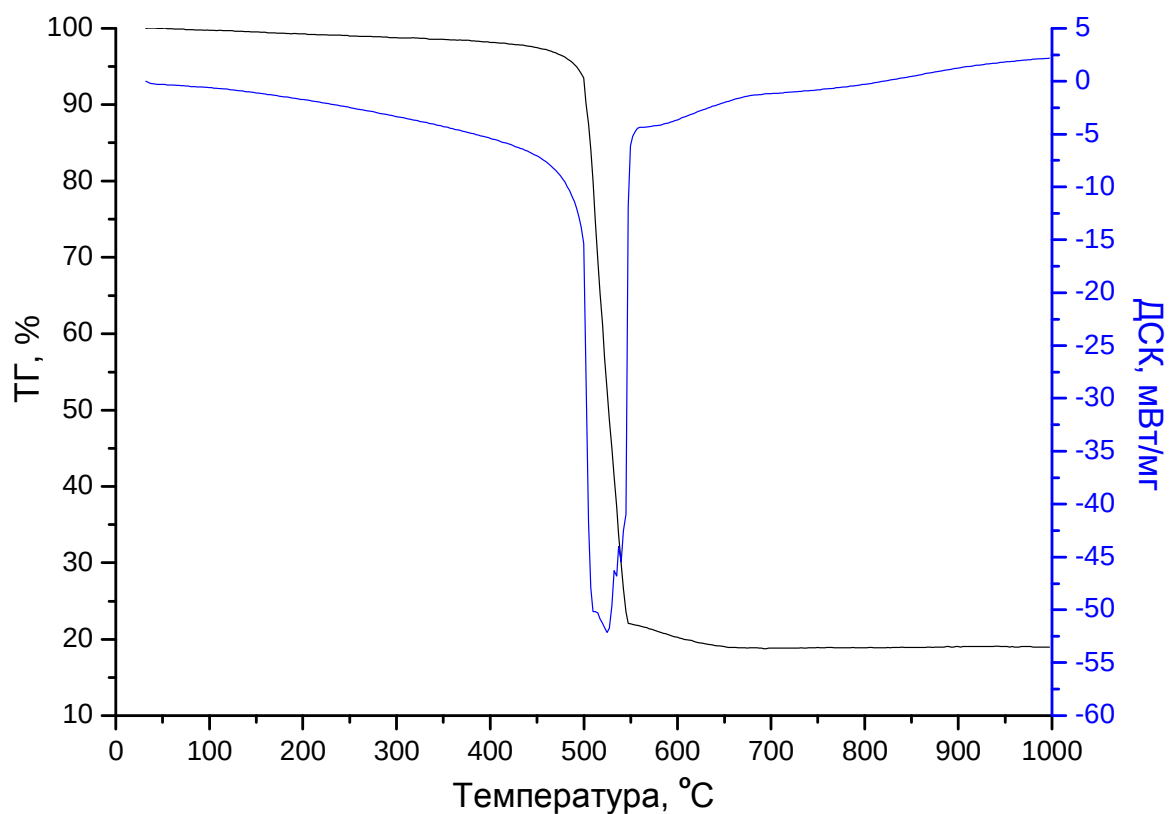


Рисунок 1-П1. Термогравиметрический анализ и кривая ДСК образца УНВ(0).

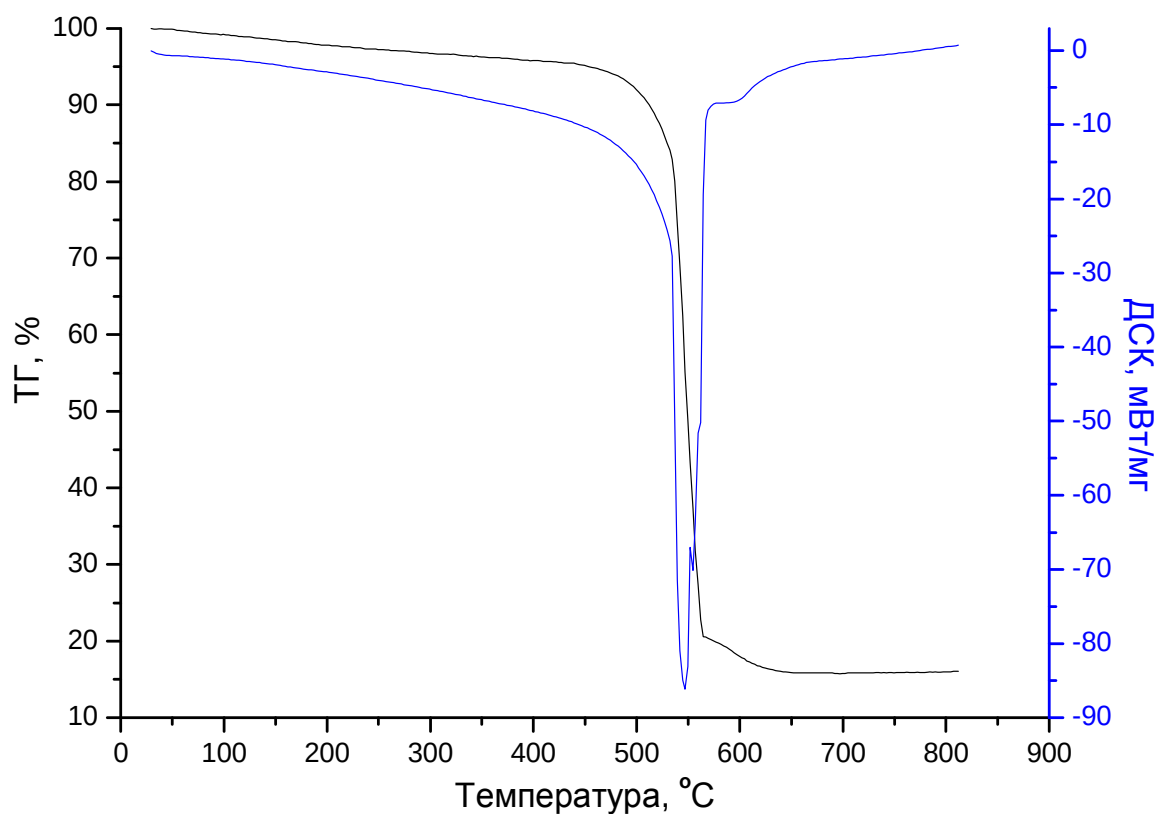


Рисунок 2-П1. Термогравиметрический анализ и кривая ДСК образца УНВ(W).

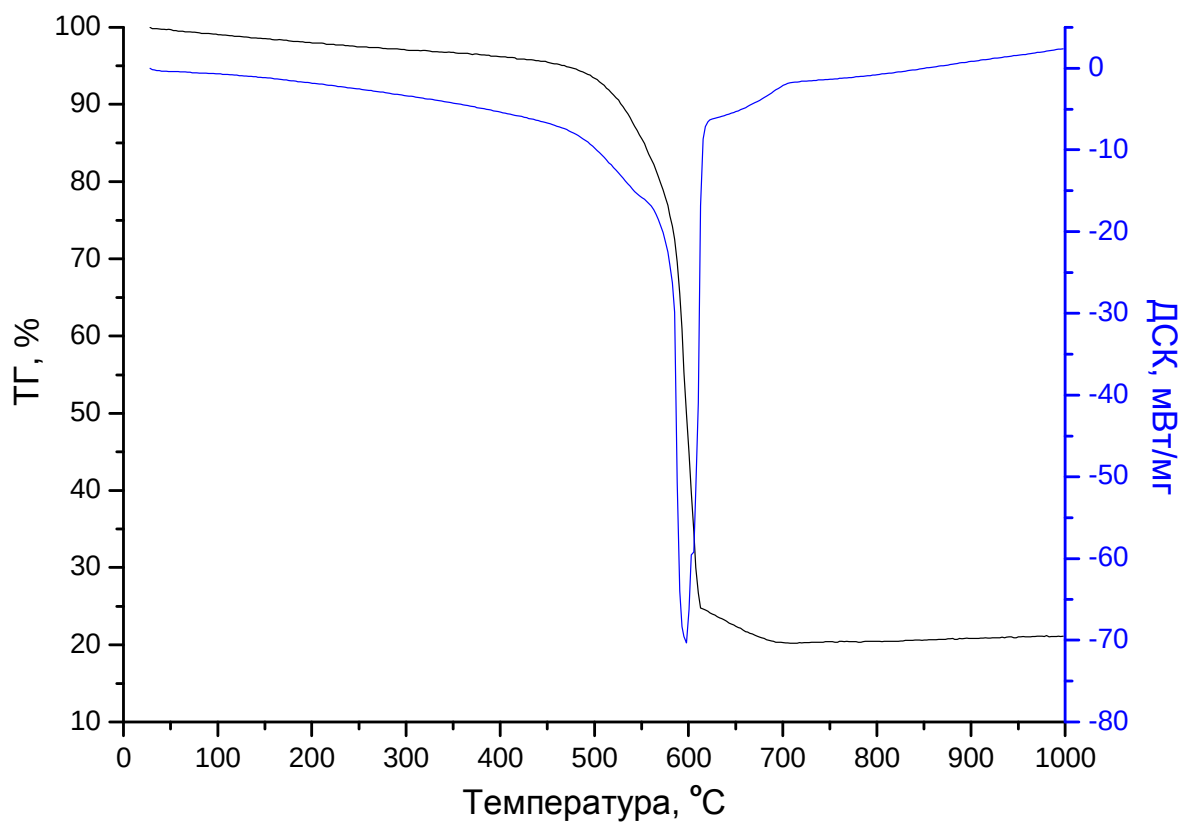


Рисунок 3-П1. Термогравиметрический анализ и кривая ДСК образца УНВ(Е).

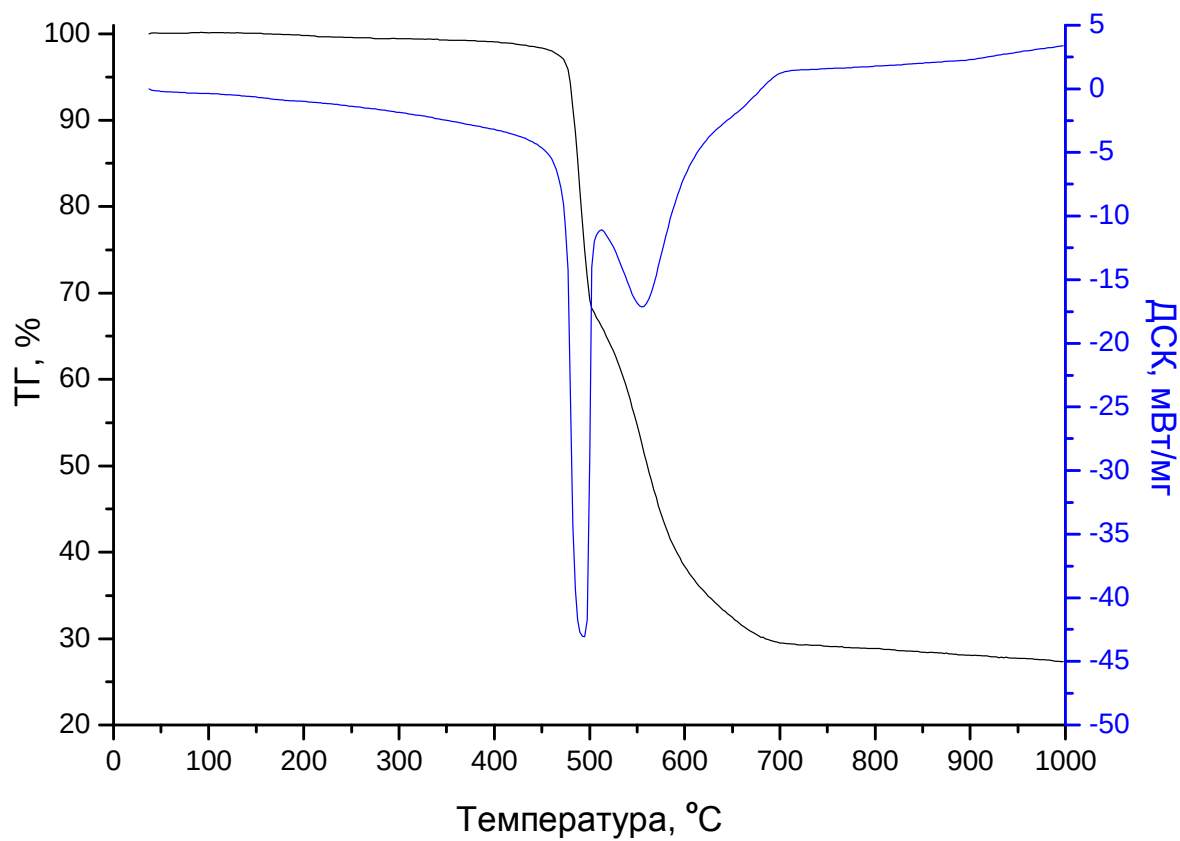


Рисунок 4-П1. Термогравиметрический анализ и кривая ДСК образца УНВ(Н).

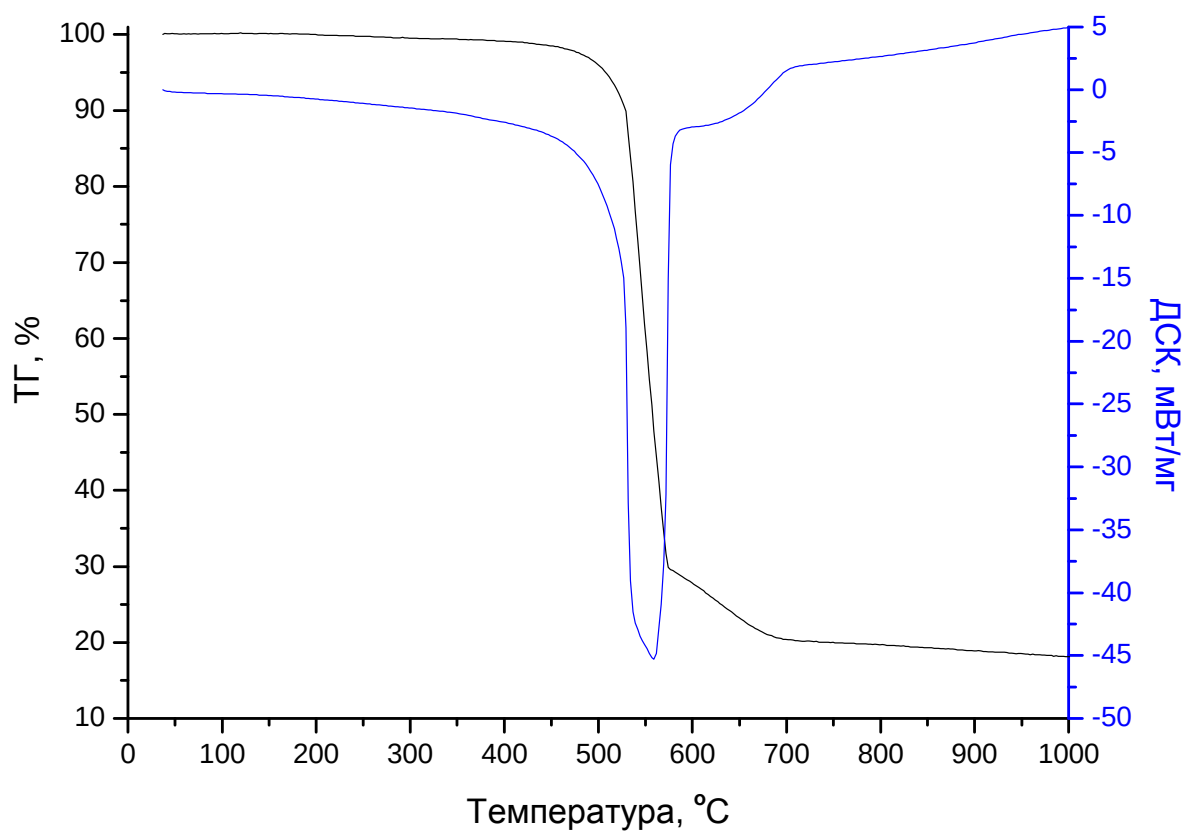


Рисунок 5-П1. Термогравиметрический анализ и кривая ДСК образца УНВ(Cl).

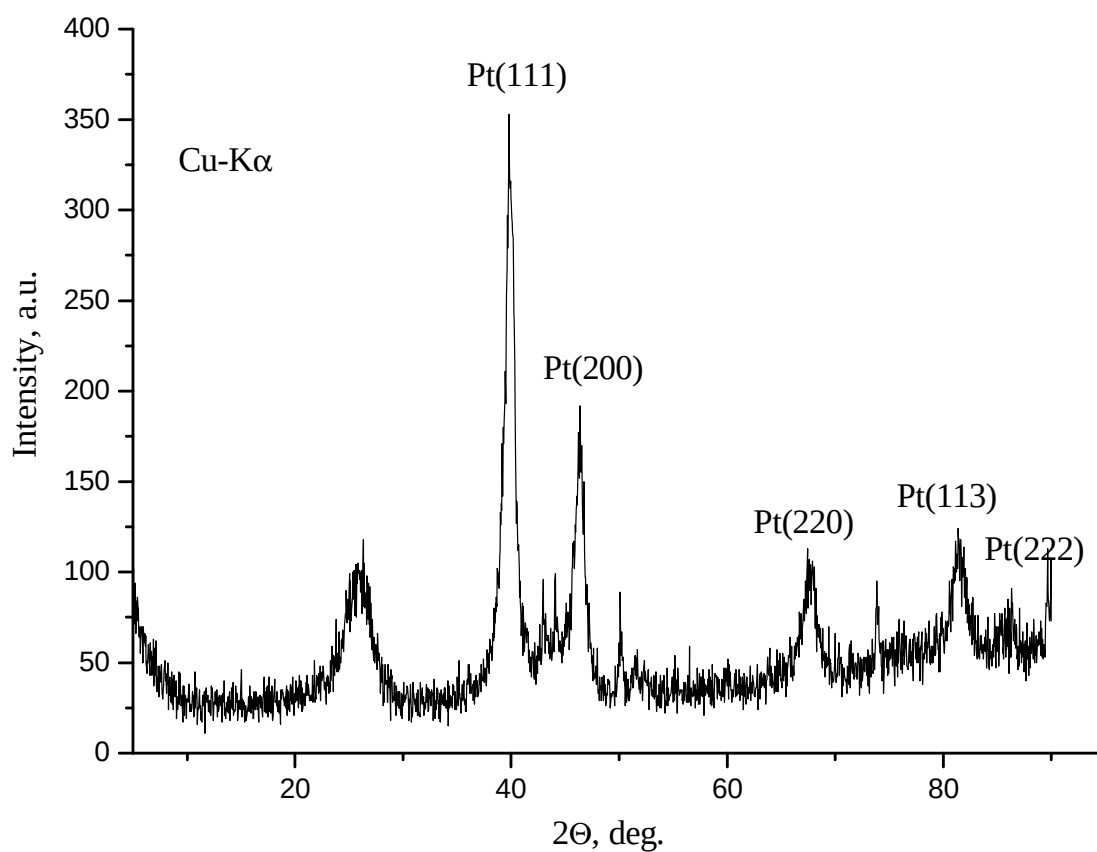


Рисунок 6-П1. Спектр РФА образца Pt/УНВ(0).

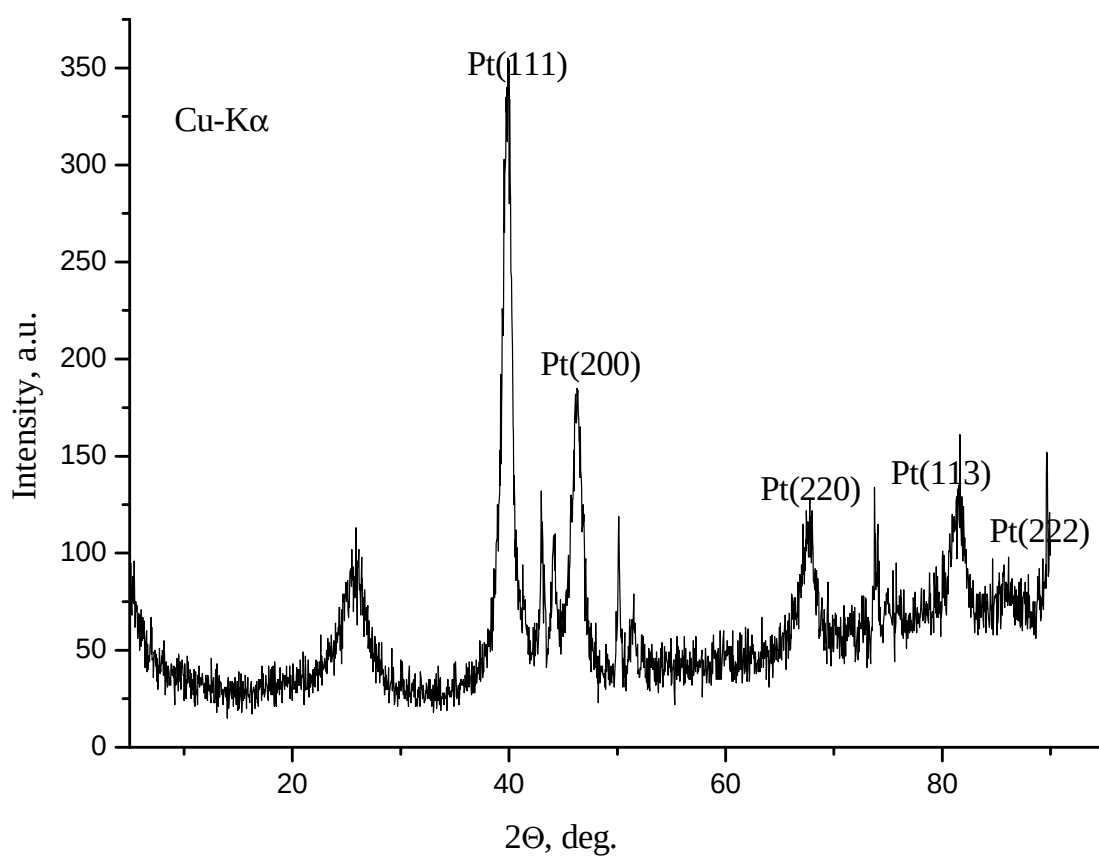


Рисунок 7-П1. Спектр РФА образца Pt/УНВ(W).

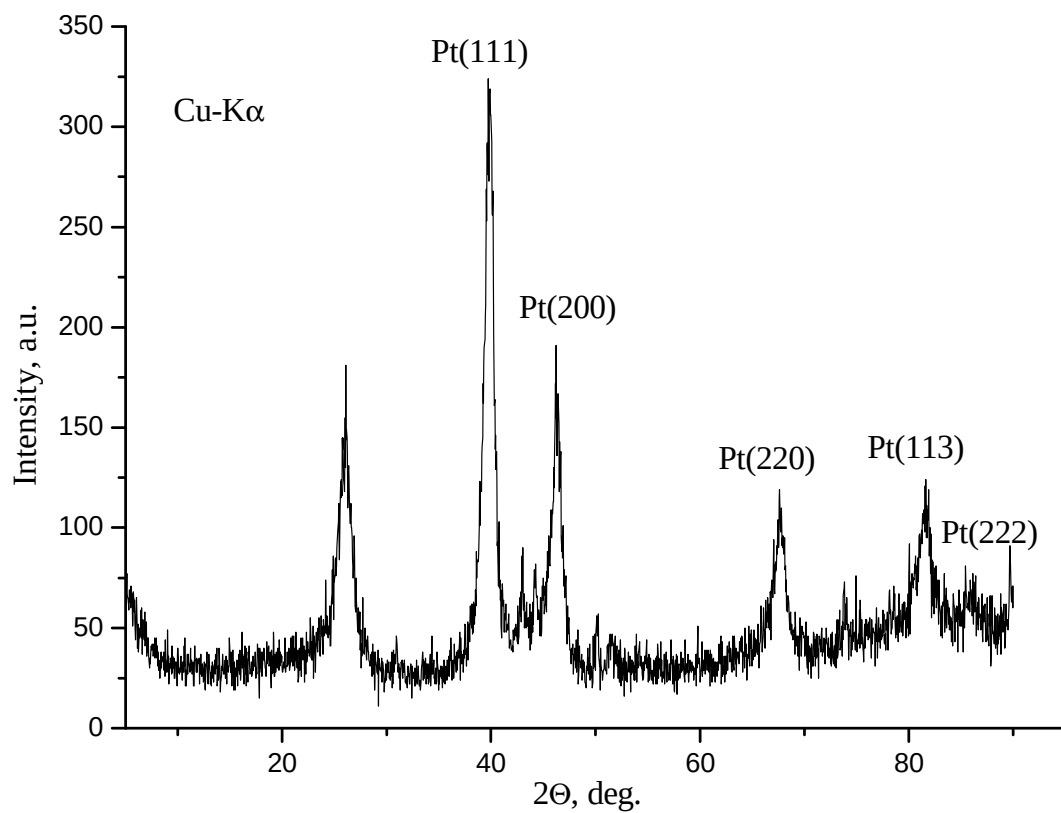


Рисунок 8-П1. Спектр РФА образца Pt/УНВ(E).

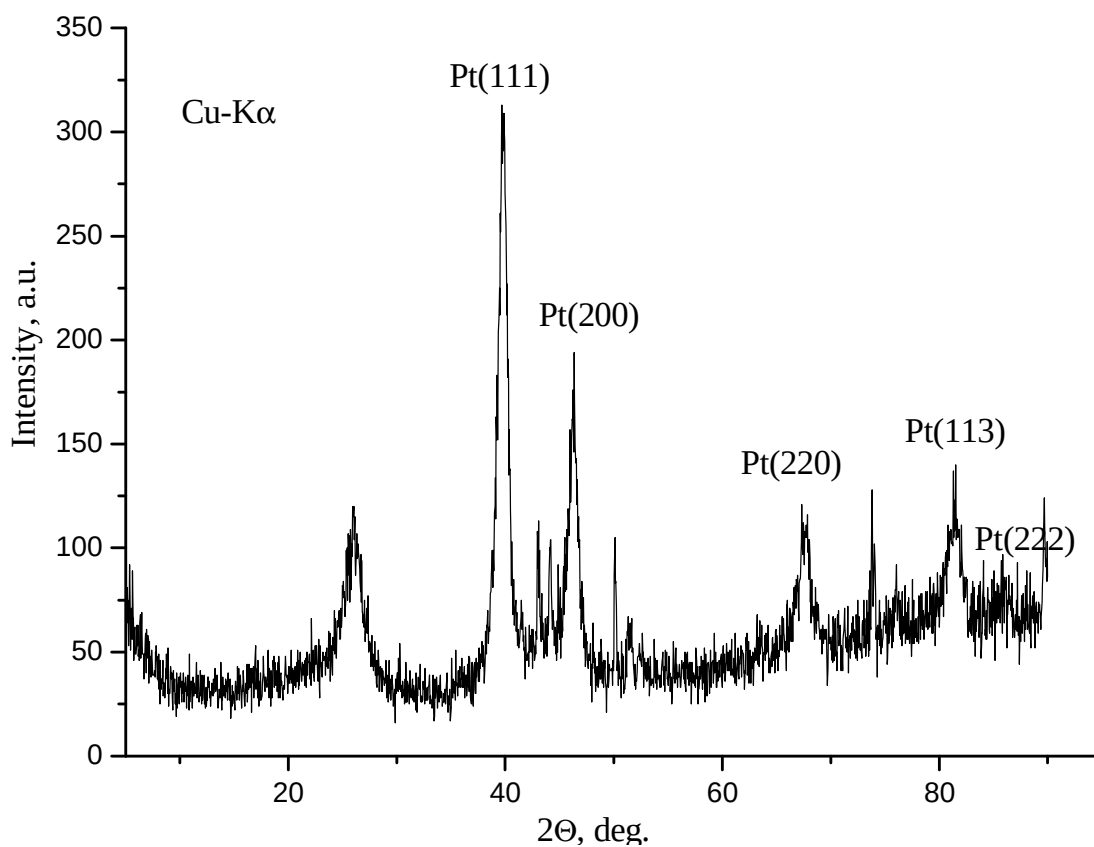


Рисунок 9-П1. Спектр РФА образца Pt/УНВ(N).

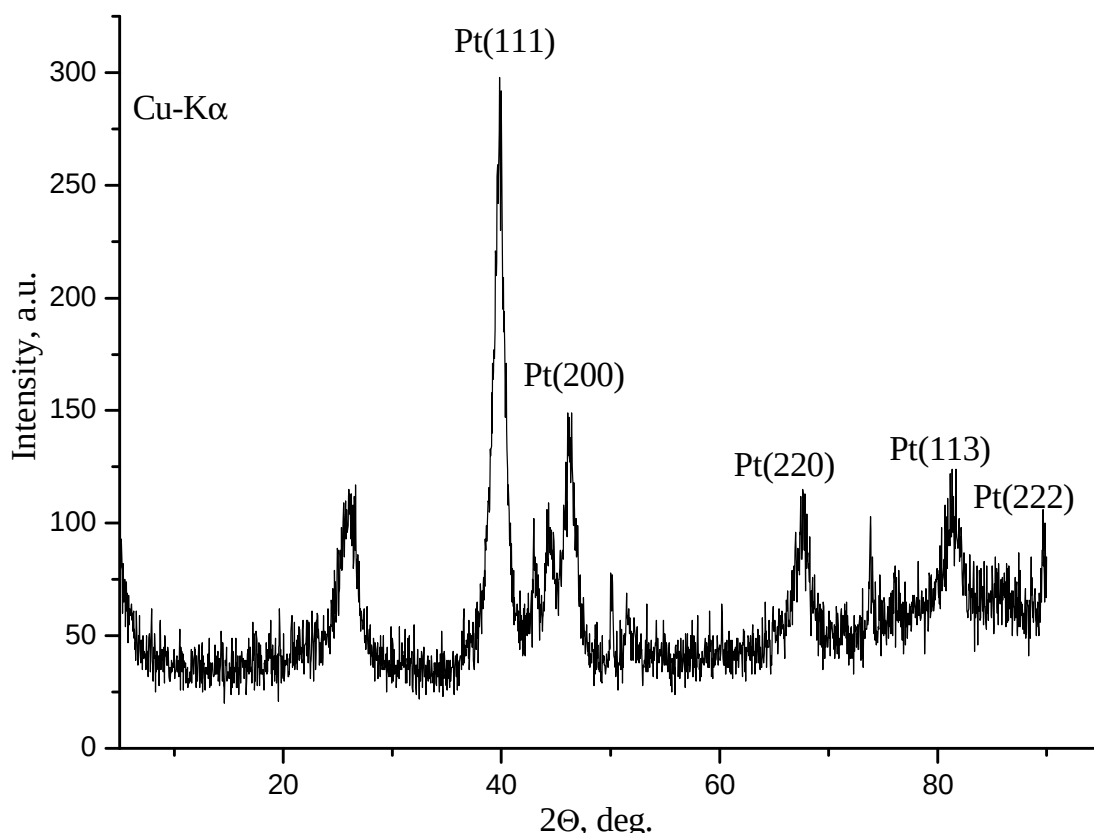


Рисунок 10-П1. Спектр РФА образца Pt/УНВ(Cl).

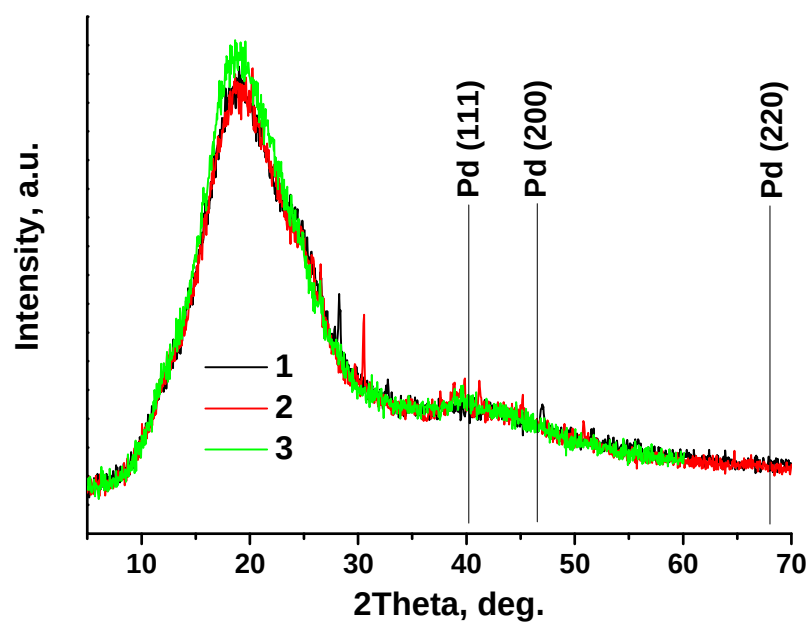


Рисунок 11-П1. Спектр РФА образца 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА). 1 – до реакции; 2 – после гидрирования 5 порций нитробензола, 3 – после гидрирования 3 порций циклогексена.

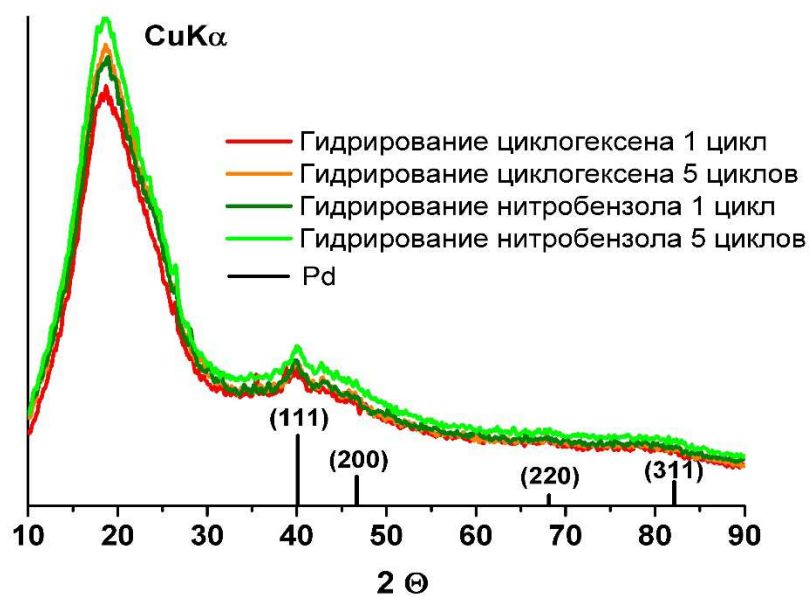


Рисунок 12-П1. Спектр РФА образца 5 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА).

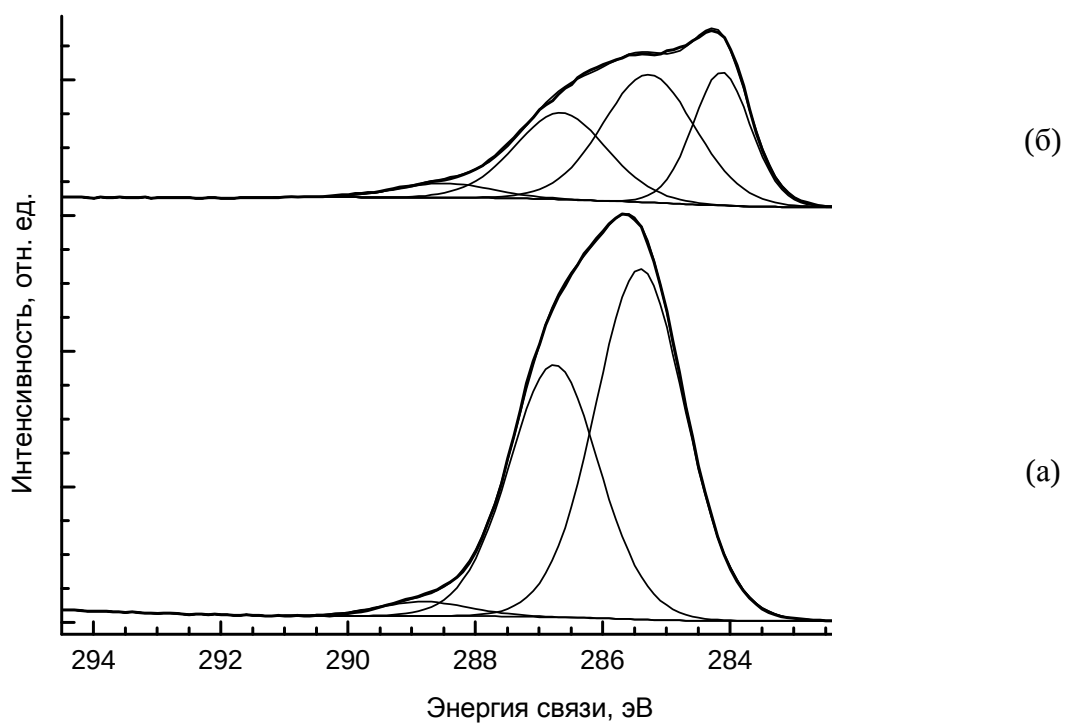


Рисунок 13-П1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры углерода C1s для катализатора 1 мас. % Pd/HA до реакции (а) и после реакции гидрирования нитробензола (б).

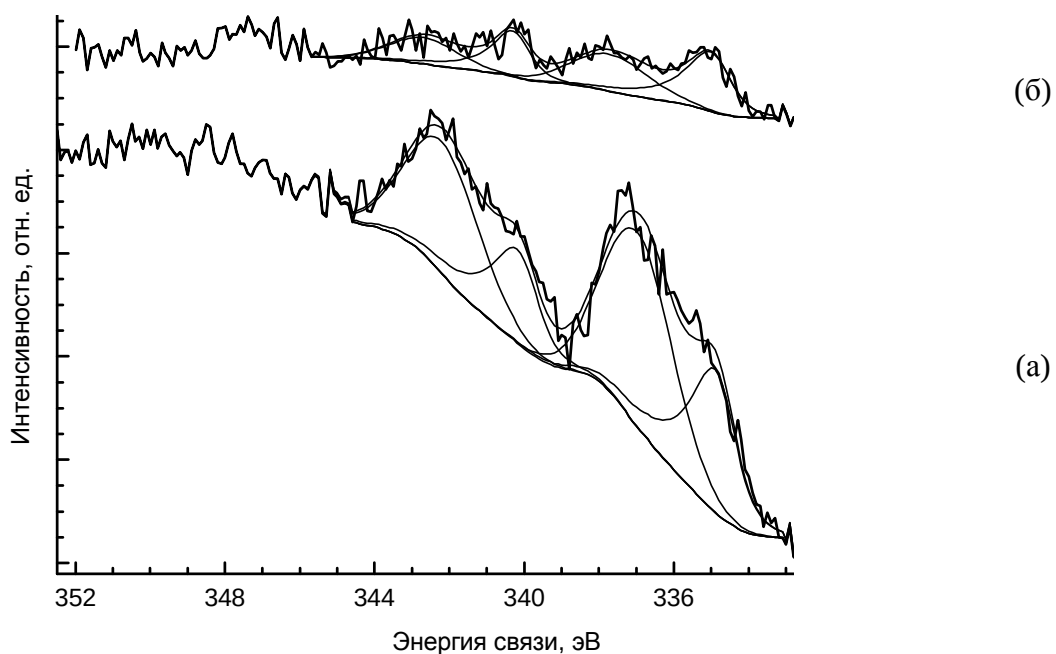


Рисунок 14-П1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия Pd3d для катализатора 1 мас. % Pd/HA до реакции (а) и после реакции гидрирования нитробензола (б).

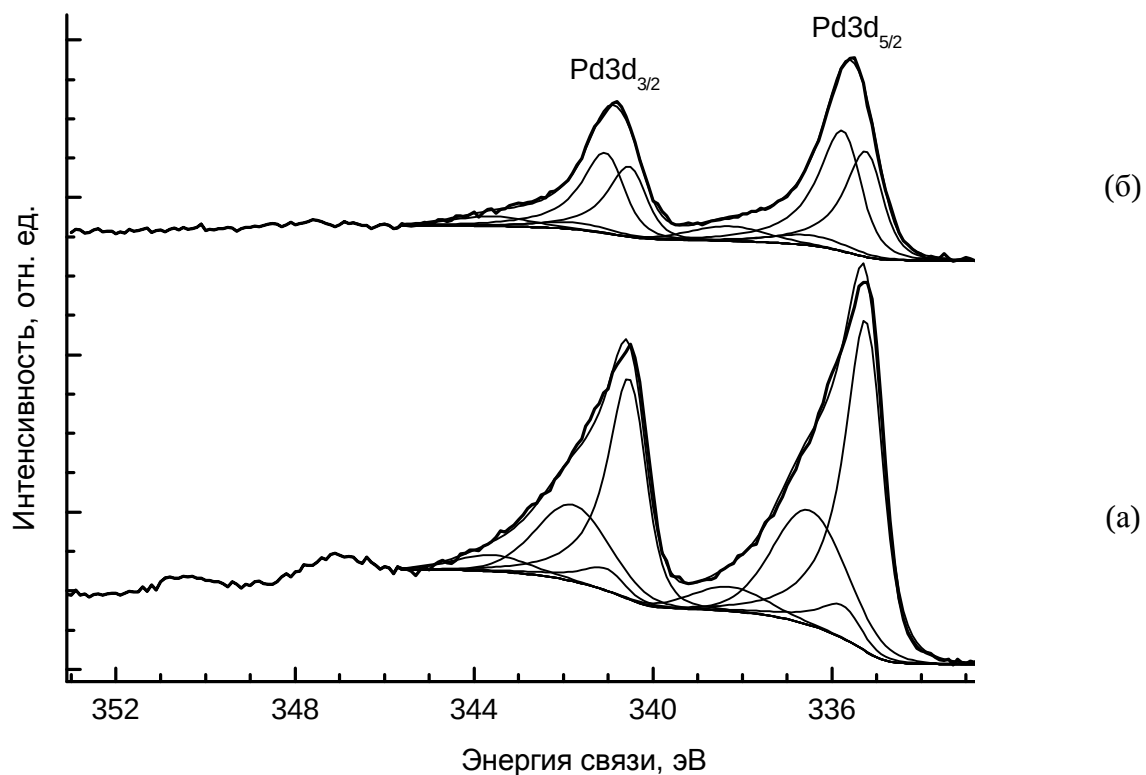


Рисунок 15-П1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия Pd3d для катализатора 1 мас. % Pd/C до реакции (а) и после реакции гидрирования нитробензола (б).

Таблица 1-П1

Характеристики образцов Pt/НА и Pd/НА

Параметры	Содержание Pt, %						Содержание Pd, мас. %						
	1	5	10	15	20	25	1	3	6	9	10	12	15
$S_{уд},$ m^2/g	320	311	307	295	288	277	311	305	299	293	267	291	263
$S_{м},$ m^2/g	955±80	324±60	304±40	244±40	240±40	220±40	270±60	140±70	160±40	165±40	75±20	120±40	50±20

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 1-П2

Гидрирование последовательно 5 порций нитробензола на Pt/УНВ

Номер порции	1	2	3	4	5
Образец	Pt/УНВ(0)				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	7,7	7,8	5,7	6,1	5,8
ТОФ, мин ⁻¹	23,7	24,2	17,5	18,7	17,8
Образец	Pt/УНВ(W)				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	5,6	6,2	6,2	5,4	5,8
ТОФ, мин ⁻¹	20,6	22,7	22,5	19,7	21,4
Образец	Pt/УНВ(E)				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	7,3	7,2	5,7	5,5	5,7
ТОФ, мин ⁻¹	20,4	20,1	15,9	15,5	15,9
Образец	Pt/УНВ(N)				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	6,3	5,5	6,7	5,2	5,7
ТОФ, мин ⁻¹	15,9	13,9	16,9	13,1	14,6
Образец	Pt/УНВ(Cl)				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	8,8	8,9	8,7	7,8	7,2
ТОФ, мин ⁻¹	30,5	30,9	30,0	27,1	24,7

Условия реакции: 1 ммоль нитробензола, 10 мл этанола, 20 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45°C, P_{H₂} = 0,1 МПа.

Таблица 2-П2

Гидрирование последовательно 5 порций нитробензола в присутствии Pt/HA

Номер порции	1	2	3	4	5
Образец	15 мас. % Pt/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2,7	2,7	3,0	3,1	3,2
ТОФ, мин ⁻¹	38,3	37,8	42,7	44,6	46,6
Образец	20 мас. % Pt/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2,3	2,6	2,9	3,0	3,0
ТОФ, мин ⁻¹	24,3	28,6	31,8	32,8	31,9
Образец	25 мас. % Pt/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2,2	2,5	2,7	3,1	3,1
ТОФ, мин ⁻¹	19,4	21,5	23,6	26,6	26,7

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

Таблица 3-II2

Гидрирование последовательно 5 порций нитробензола в присутствии Pd/HA

Номер порции	1	2	3	4	5
Образец	3% Pd/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2,4	3,3	3,2	3,2	2,9
ТОФ, мин ⁻¹	95,8	128,5	127,3	125,8	116,0
Образец	6% Pd/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2,0	2,8	2,8	2,8	2,9
ТОФ, мин ⁻¹	39,6	55,1	55,1	55,6	56,1
Образец	9% Pd/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	4,3	4,5	4,1	6,1	5,6
ТОФ, мин ⁻¹	56,3	59,7	53,4	80,2	73,4
Образец	10% Pd/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	5,6	4,8	5,3	5,0	5,2
ТОФ, мин ⁻¹	42,2	56,3	62,4	58,7	62,0
Образец	15% Pd/HA				
$W \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	6,1	7,1	7,9	7,9	8,1
ТОФ, мин ⁻¹	50,8	59,8	66,1	66,4	67,6

Условия реакции: 1 ммоль нитробензола, 10 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа. Ошибка эксперимента не выше 2–5%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 1-ПЗ

Данные EDX-анализа активированного угля РНО М200

Элемент	C	O	Fe	Al	K	Zr	Na	S	Si	Mg
вес. %	83,57	15,68	—	—	0,42	0,11	0,09	0,07	0,04	0,02

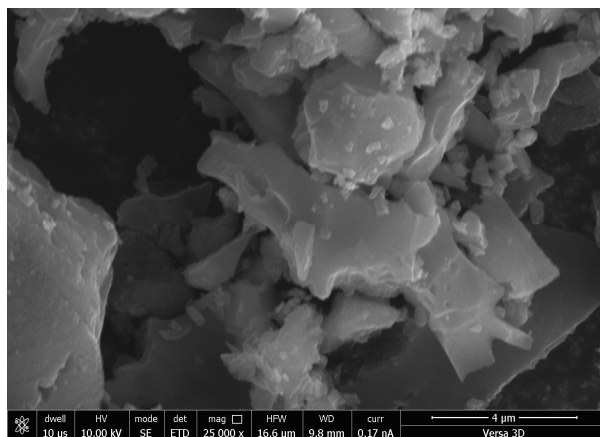


Рисунок 1-ПЗ. СЭМ-изображение активированного угля марки РНО М200

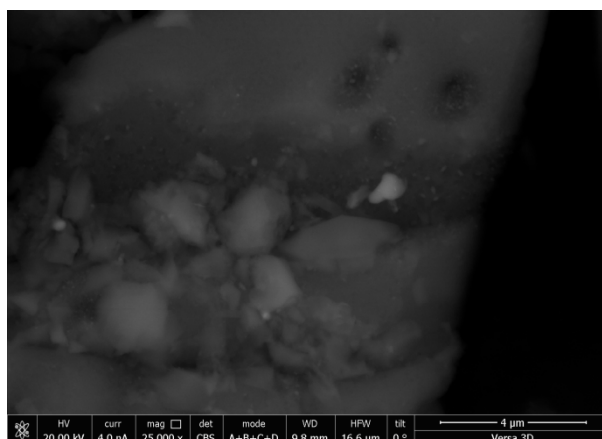


Рисунок 2-ПЗ. СЭМ-изображение активированного угля, модифицированного ЭДА

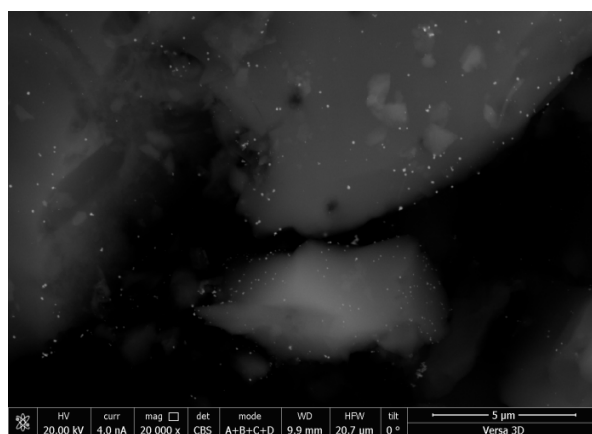


Рисунок 3-ПЗ. СЭМ-изображение 1 мас. % Pd/C(ЭДА)

Таблица 2-ПЗ

Элементный анализ исследованных материалов методом ЭРС

Материал	Элемент, мас. %				
	C	O	N	H	Pd
1% Pd/C(ЭДА)	85,60	9,25	2,10	1,50	0,96
Активированный уголь РНО М200	88,78	10,02	0,28	0,71	0
Активированный уголь РНО М200, (ЭДА)	88,00	7,82	2,40	1,40	0

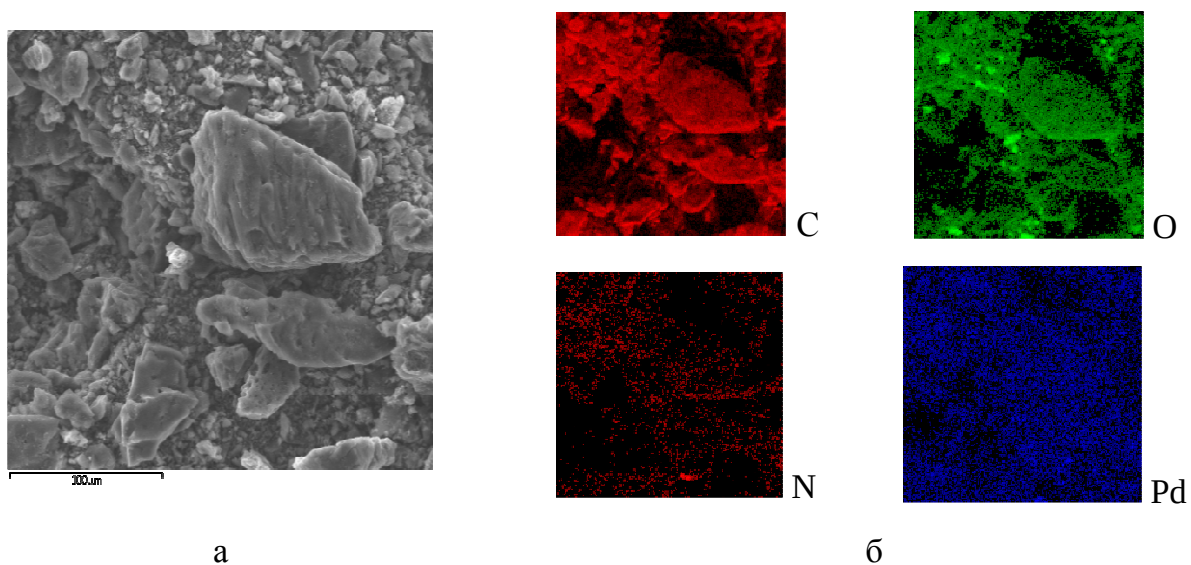


Рисунок 4-ПЗ. Изображение СЭМ (а) и картирование элементов (б) катализатора 1 мас % Pd/C(ЭДА).

Таблица 3-ПЗ

Активационные параметры изученных реакций в присутствии
1 мас. % Pd/C(ЭДА)

Субстрат	$E^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger_{298}$, Дж/(моль·К)
нитробензол	27±3	-119±9
циклогексен	22±2	-138±8

Условия реакции: 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

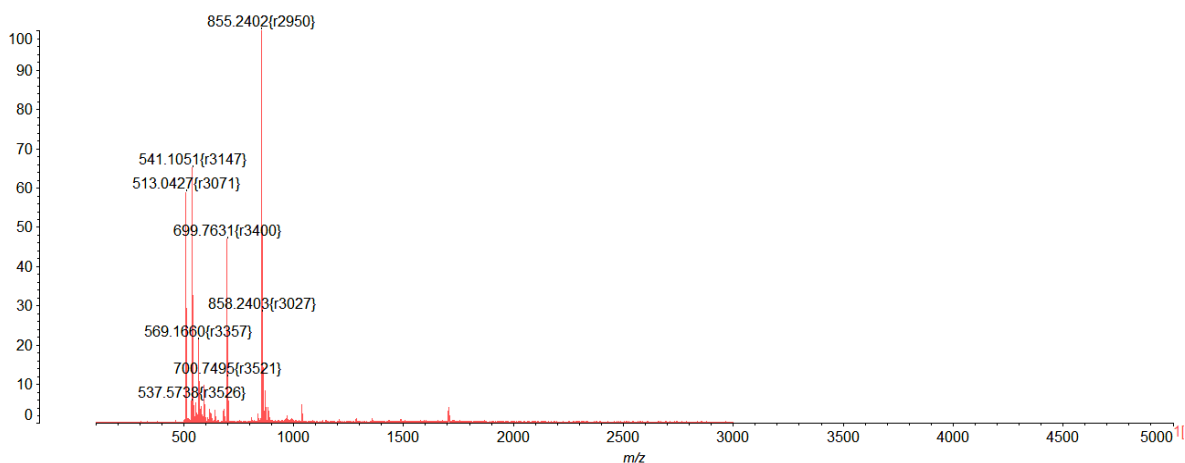


Рисунок 1-П4. Масс-спектр тетра-(4-*tert*-бутил-5-амино)фталоцианина никеля.

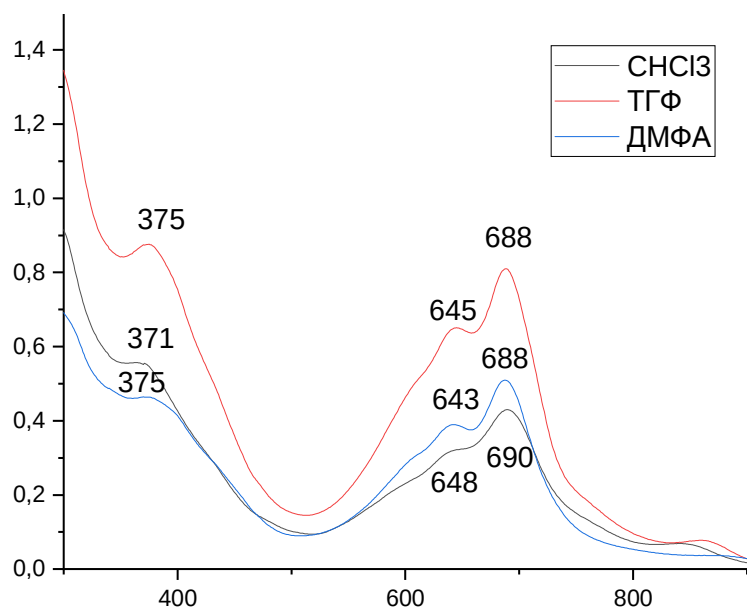
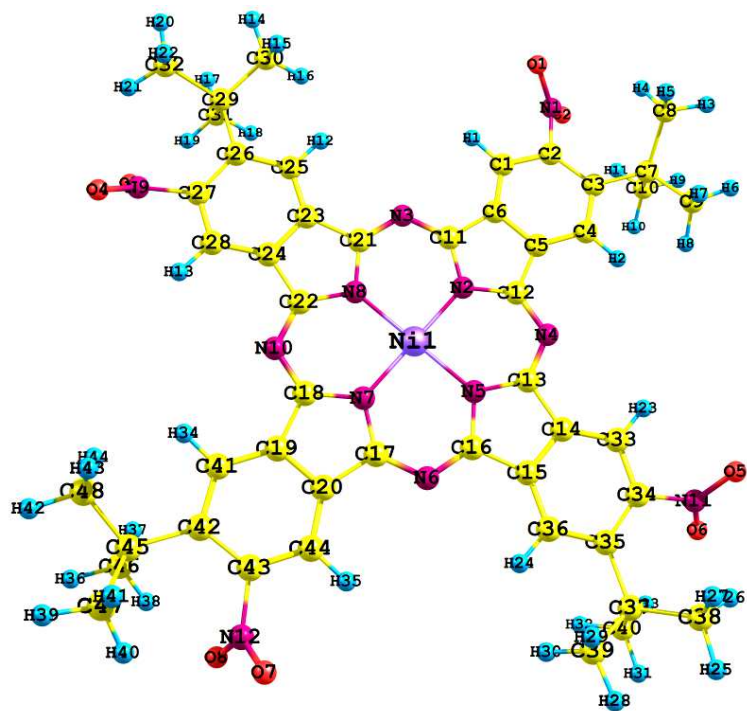
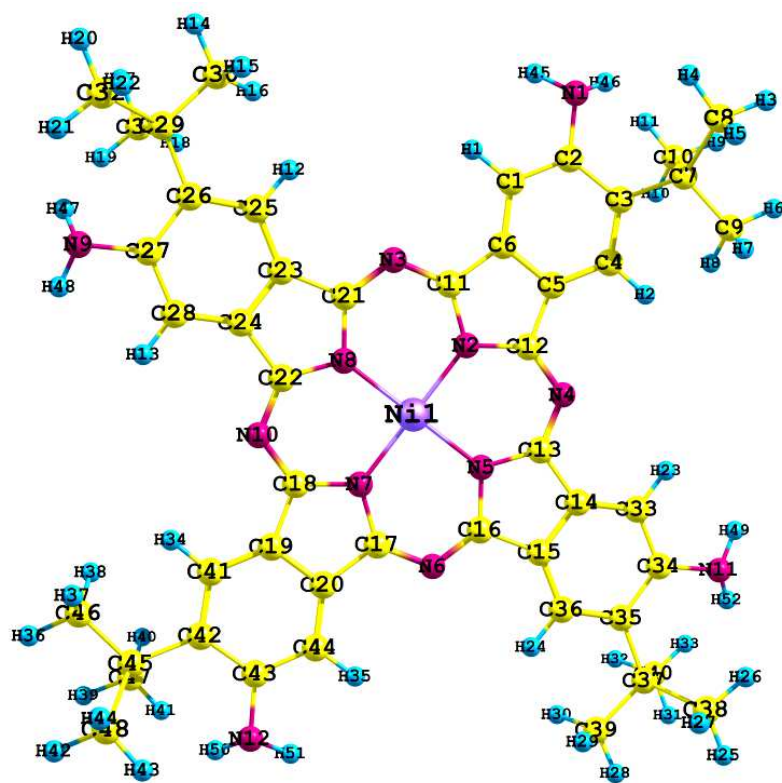


Рисунок 2-П4. УФ-спектры комплекса никеля с тетра-(4-*tert*-бутил-5-амино)фталоцианином в хлороформе, тетрагидрофуране и диметилформамиде.



а



б

Рисунок 3-П4. Молекулярные структуры тетра-(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталоцианина никеля (NiPc-NO₂) (а) и тетра-(4-*tert*-бутил-5-амино)фталоцианина никеля (NiPc-NH₂) (б).

**Геометрические параметры молекул тетра-(4-*трет*-бутил-5-
нитро)фталоцианина никеля (NiPc-NO₂) и тетра-(4-*трет*-бутил-5-
амино)фталоцианина никеля (NiPc-NH₂)***

Длина связи, Å	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂
N3-C21, N6-C16, N4-C13, N10-C22	1,317	1,319
N3-C11, N6-C17, N4-C12, N10-C18	1,317	1,318
N5-C13, N5-C16, N8-C21, N8-C22	1,381	1,381(4)
N2-C11, N2-C12, N7-C17, N7-C18	1,381	1,381(4)
C11-C6, C17-C20	1,451	1,453
C5-C12, C19-C18	1,453	1,447
C13-C14, C24-C22	1,451	1,453
C15-C16, C23-C21	1,453	1,447
C1-C6, C20-C44	1,388	1,387
C14-C33, C24-C28	1,388	1,387
C6-C5, C19-C20	1,394	1,394
C14-C15, C24-C23	1,394	1,394
C1-C2, C44-C43	1,394	1,404
C2-C3, C42-C43	1,427	1,442
C3-C4, C42-C41	1,404	1,398
C4-C5, C41-C19	1,393	1,395
C33-C34, C28-C27	1,393	1,404
C34-C35, C27-C26	1,427	1,402
C35-C36, C26-C25	1,404	1,398
C36-C15, C25-C23	1,393	1,395
C1-H _{Ar}	1,083	1,087
C8-H _{tb}	1,095	1,095(6)
C2-N1	1,479	1,402
N1-O	1,228	-
N1-H	-	1,009(13)
N2-Ni	1,905	1,905
Ni...N3	3,361	3,363
H13(11)...O2	2,30	-
H6(4)...O2	2,37	-
C10...O2	3,14	-
C8...O2	3,15	-
H3(1)...O1	2,58	-

Продолжение таблицы 1-П4

Валентный угол	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂
N2C11N3	127,8°	127,9°
C11N2C12	106,7°	106,5°
C13N5C16	106,7°	106,5°
C11N3C21	121,1°	121,2°
N2C11C6	110,1°	110,2°
N5C13C14	110,1°	110,2°
N3C11C6	122,0°	121,9°
C11C6C1	133,3°	133,0°
N4C13C14	122,0°	121,9°
C11C6C5	106,7°	106,4°
C6C1C2	117,4°	119,3°
C6C5C4	121,7°	120,7°
C1C2C3	124,6°	120,9°
C2C3C7	125,4°	122,4°
C3C7C8	112,0°	110,9°
C3C7C10	109,8°	110,7°
C6C1H	122,1°	120,6°
C1C2N1	112,3°	116,6°
C2N1O1	116,9°	-
O1N1O2	124,8°	-
C2N1H45	-	113,4°
H45N1H46	-	111,1°
NiN2C11	126,6	126,6
N2NiN5	90°	90°
<i>C10H13(11)...O2</i>	<i>132,3°</i>	-
<i>C8H6(4)...O2</i>	<i>127,0°</i>	-
<i>C1H3(1)...O1</i>	<i>89,8</i>	-
Торсионный угол	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂
O1N1C2C1	54,4°	-
H45N1C2C1	-	-18,9°
C2C3C7C8	39,8°	57,9°
N2N8N5N7	0,0°	0,0°

*Примечание. Курсивом выделены параметры водородной связи.

В скобках указаны номера соответствующих атомов в молекуле NiPc-NO₂.

NBO-заряды на атомах молекул NiPc-NO₂ и NiPc-NH₂

Атом	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂
C1, C44 / C28, C33	-0,175	-0,242(3)
C2, C43 / C27, C34	0,091	0,188
C3, C42 / C26, C35	-0,002	-0,064
C4, C41 / C25, C36	-0,181	-0,180
C5, C19 / C15, C23	-0,060	-0,100
C6, C20 / C14, C24	-0,079	-0,064
C7, C45 / C29, C37	-0,071	-0,070
C8, C47 / C32, C38	-0,678	-0,671
C9, C48 / C30, C39	-0,676	-0,676
C10, C46 / C31, C40	-0,669	-0,660
C11, C17 / C13, C22	0,435	0,426
C12, C18 / C16, C21	0,433	0,431
N2, N7 / N5, N8	-0,585 ([core]2s(1,34)2p(4,23))	-0,594 ([core]2s(1,34)2p(4,23)3p(0,01))
N3, N4, N6, N10	-0,470	-0,485
H1, H2	-	-
N1, N9, N11, N12	0,513	-0,832
O1, O7 / O3, O6	-0,362	-
O2, O8 / O4, O5	-0,373	-
Ni	0,903 ([core]4s(0,43)3d(8,32))	0,886 ([core]4s(0,43)3d(8,32)4p(0,35) 5s(0,01))

**Энергии возмущения второго порядка орбитального взаимодействия
в комплексах никеля с фталоцианинами (NBO-анализ)**

Комплекс	Обратное донирование $N \rightarrow Ni$	$E^{(2)}$, ккал/моль	$\Sigma E^{(2)}_{N \rightarrow Ni}$, ккал/моль
NiPc-NO ₂	$hsp^{2,19}(N) \rightarrow 4s(Ni)$	57,76	90,16
	$hsp^{2,19}(N) \rightarrow 3d_{x^2-y^2}(Ni)$	32,40	
NiPc-NH ₂	$hsp^{2,17}(N) \rightarrow 4s(Ni)$	58,31	90,70
	$hsp^{2,17}(N) \rightarrow 3d_{x^2-y^2}(Ni)$	32,39	

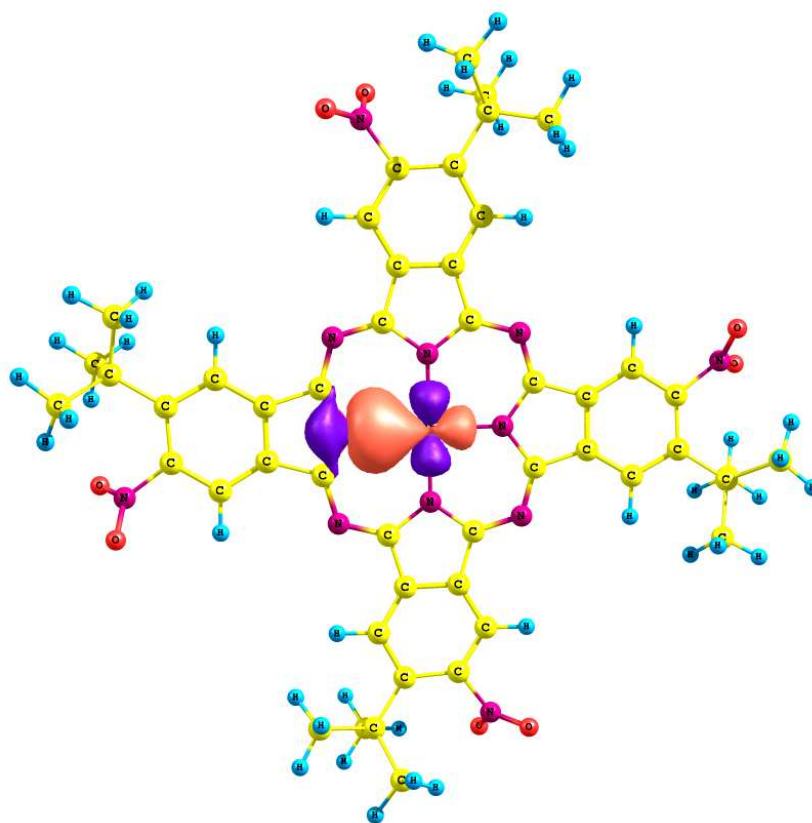
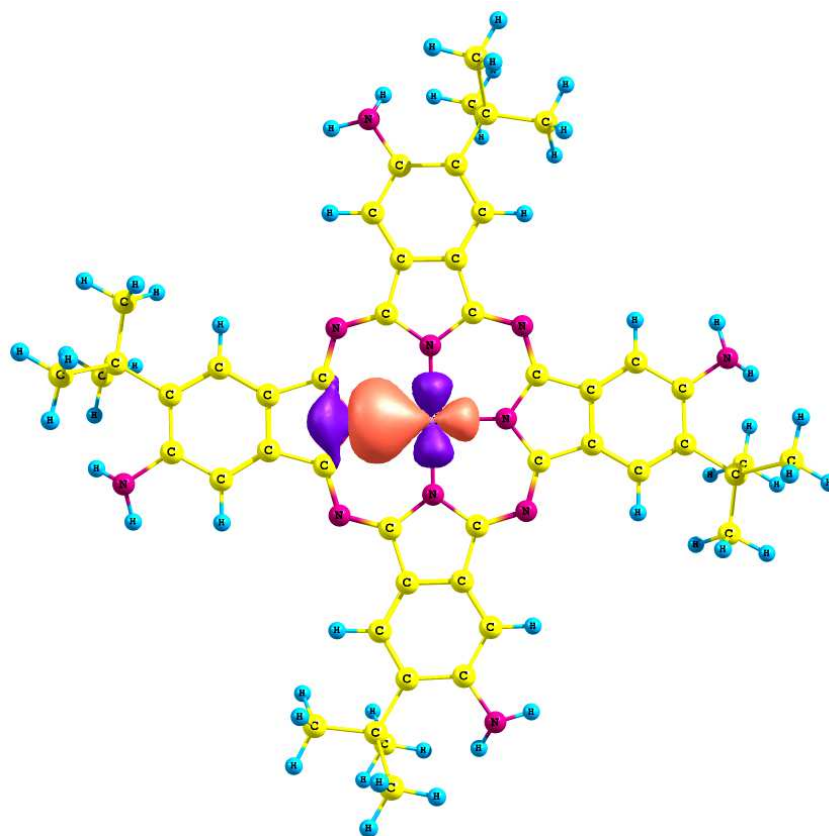


Рисунок 4-П4. Вид донорно-акцепторного взаимодействия гибридной sp^2 -орбитали азота и $3d$ -орбитали никеля в комплексах NiPc-NO₂.



б

Рисунок 5-П4. Вид донорно-акцепторного взаимодействия гибридной sp^2 -орбитали азота и 3d-орбитали никеля в комплексах $NiPc-NH_2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2551673

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (RU), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013158097

Приоритет изобретения 27 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 23 апреля 2015 г.

Срок действия патента истекает 27 декабря 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.А. Кирий

