

На правах рукописи



**Захарян Елена Михайловна**

**КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОАМИННЫХ  
(РАМАМ) ДЕНДРИМЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ И  
РОДИЯ**

02.00.13 – нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

МОСКВА – 2015

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Караханов Эдуард Аветисович**

Официальные оппоненты: **Крылова Алла Юрьевна**  
доктор химических наук, профессор,  
заместитель генерального директора по  
инновациям ООО «Энергия синтеза»

**Седов Игорь Владимирович**  
кандидат химических наук, заведующий  
лабораторией нефтехимических процессов  
ФГБУН «Институт Проблем Химической  
Физики РАН»

Ведущая организация: ФГБУН «Институт органической химии им.  
Н.Д. Зелинского РАН»

Защита состоится « 11 » декабря 2015 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_ » октября 2015 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 501.001.97  
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе является гидрирование непредельных соединений. Традиционно в промышленности используют гетерогенные катализаторы на основе платиновых металлов. Так, гидрированием фенилацетилена получают стирол, который используют в производстве полистирола, бензола - циклогексан, а гидрированием фенола - циклогексанол и циклогексанон, которые являются полупродуктами для синтеза капролактама и адипиновой кислоты. Поскольку ацетиленовые и диеновые углеводороды отравляют катализаторы полимеризации олефинов, а также подвергаются быстрому окислению и смолообразованию, что значительно снижает качество исходного сырья, селективное гидрирование данных продуктов является весьма актуальным.

Как правило, наибольшую активность в гидрировании различных субстратов проявляют катализаторы гидрирования, содержащие наночастицы металлов. Влияние на активность и селективность оказывает характер взаимодействия наночастиц с носителем и размер самих наночастиц. Ранее на кафедре химии нефти и органического катализа в лаборатории нефтехимического синтеза был предложен подход по созданию катализаторов на основе наночастиц металлов, инкапсулированных в матрицы, содержащие полипропилениминные (PPI) дендримеры. Дендримеры (сферически симметричные глобулярные макромолекулы, обладающие разветвленной регулярной структурой) обеспечивают связывание ионов металла и иммобилизацию наночастиц на носителе. Варьирование размера и свойств наночастиц за счет использования дендримеров различного строения и поколения позволяет влиять на селективность и активность этого типа гибридных катализаторов. Переход от PPI дендримеров, содержащих высокодонорные атомы азота, к другим типам дендримеров, таким как полиамидоаминные (PAMAM), характеризующимися меньшей донорностью групп и большим размером молекулы, является одним из возможных путей изменения свойств разрабатываемых катализаторов на основе таких матриц. Исследование закономерностей изменения свойств полученных катализаторов в зависимости от типа дендримера представляет самостоятельную актуальную задачу в рамках разработки подходов к созданию новых высокоселективных катализаторов гидрирования органических соединений на основе гибридных материалов.

**Цель работы.** Целью настоящей работы являлась разработка катализаторов гидрирования непредельных соединений на основе сшитых матриц, содержащих PAMAM

дендримеры, и наночастиц палладия и родия. Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

- синтез и оценка физико-химических характеристик исходных матриц на основе РАМАМ дендримеров с использованием различных по жесткости и размерам связующих;
- разработка методов иммобилизации наночастиц палладия и родия на полученные матрицы, изучение влияния структуры дендримера, размера и жесткости связующего агента (линкера) на размер образующихся наночастиц;
- установление основных закономерностей поведения полученных материалов в гидрировании различных типов субстратов: терминальных олефинов, фенилацетилена, диенов, стиролов, фенола и дигидроксибензолов.

**Научная новизна.** Впервые синтезированы носители, содержащие сшитые полиамидаминные (РАМАМ) дендримеры, и катализаторы на основе таких материалов, включающие наночастицы палладия и родия. Установлено влияние поколения РАМАМ дендримера, длины цепи сшивающего агента (линкера) и его жесткости на характер распределения образующихся наночастиц металлов и их размер, селективность и активность синтезированных гибридных катализаторов в гидрировании алкенов, алкинов, диенов, фенолов. Показано, что увеличение жесткости линкера ведет к росту активности.

Показано, что на селективность реакции при гидрировании в присутствии катализаторов, содержащих наночастицы палладия, существенное влияние оказывают стерические факторы, размер заместителей в составе субстрата, размер и жесткость связующего агента. Синтезированные гибридные материалы характеризуются высокой селективностью по моноолефинам в гидрировании сопряженных и несопряженных диенов и по стиролу в гидрировании фенилацетилена.

Установлено, что катализаторы на основе наночастиц родия, инкапсулированные в матрицы на основе сшитых РАМАМ дендримеров 1-ого и 2-ого поколения, демонстрируют близкую к 100% селективность по циклогексанону в гидрировании фенола. Изучено влияние расположения ОН-групп в дигидроксибензолах на активность Rh-катализаторов на примере гидрирования гидрохинона, резорцина и пирокатехина. Выявлено, что данные материалы проявляют высокую активность в гидрировании бензола до циклогексана, при этом наличие каких-либо заместителей в бензольном кольце значительно снижает активность субстрата.

**Практическая значимость работы.** Предложены новые гибридные катализаторы гидрирования органических соединений на основе РАМАМ дендримеров и наночастиц палладия и родия. Материалы на основе наночастиц палладия, инкапсулированных в дендримерные сетки, проявляют высокую активность селективном гидрировании

фенилацетилена до стирола с селективностью до 100% (TOF до 27 тыс. ч<sup>-1</sup>) и в гидрировании стиролов до соответствующих этилбензолов (TOF до 93 тыс. ч<sup>-1</sup>) и являются также эффективными катализаторами гидрирования сопряженных и несопряженных диеновых углеводородов. Родиевые катализаторы на основе сшитых дендримеров проявляют 100%-ную селективность по циклогексанону в гидрировании фенола и 100%-ную селективность по *транс*-циклогександиолам в гидрировании дигидроксibenзолов, а добавление воды приводит к значительному ускорению реакции гидрирования ароматического ядра. Полученные катализаторы могут быть использованы многократно без потери активности.

**Личный вклад автора.** Автор диссертации собрал и проанализировал литературные данные. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом РАМАМ дендримеров, носителей на их основе и катализаторов на основе наночастиц палладия и родия, осуществлена интерпретация полученных результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации. По полученным результатам автором написаны тезисы докладов и диссертация. Также он принимал активное участие в написании статей.

Автор выражает особую благодарность вед.н.с., к.х.н. Савилову С.В., вед.н.с., к.х.н. Кардашевой Ю.С., к.х.н. Золотухиной А.В., к.х.н. Винокурову В.А., к.х.н. Трухмановой Н.И., к.х.н. Ворониной З.Д., м.н.с. Иванову А.О. за помощь при выполнении работы на различных её этапах.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 2 научных статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 3 тезиса докладов, представленных на международных и российских научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на конференциях: «IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии»» (Звенигород, Московская область, Россия, 2012), 15th International IUPAC Symposium «Macromolecular Metal Complexes» (Гринвилл, США, 2013), XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, Московская область, Россия, 2014).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования, а также сформулирована цель работы. Отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В обзоре литературы описаны механизмы гидрирования алкенов, алкинов и диенов и рассмотрено гидрирование данных непредельных соединений в присутствии гетерогенных, гомогенных и гибридных катализаторов.

В следующем разделе представлены синтез ПАМАМ дендримеров с их характеристиками, синтез носителей и Pd- и Rh-катализаторов на их основе, их характеристики, полученные различными физико-химическими методами, а также результаты, полученные при исследовании их в качестве катализаторов гидрирования алкенов, алкинов, диенов и ароматических соединений.

В экспериментальной части приведены характеристики всех полученных соединений и материалов, а также методы определения физико-химических и каталитических свойств образцов катализаторов, описание методов анализа и их результаты, методики проведения каталитических экспериментов.

Материал диссертации изложен на 148 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 30 рисунков и 47 схем. Список цитируемой литературы включает 161 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В рамках диссертационной работы были синтезированы Pd- и Rh-катализаторы с использованием разработанного ранее в лаборатории катализа и нефтехимического синтеза кафедры химии нефти и органического катализа подхода по созданию гетерогенных катализаторов на основе наночастиц металлов, включенных в сшитые дендримерные матрицы<sup>1</sup>. Синтез включает предварительную сшивку дендримеров с последующим инкапсулированием наночастиц металлов (схема 1). Тем самым достигается равномерное распределение частиц по объему носителя, узкое распределение частиц по размерам, устойчивость к вымыванию. Субстратную селективность получаемых катализаторов определяем лигандным микроокружением каталитического центра.

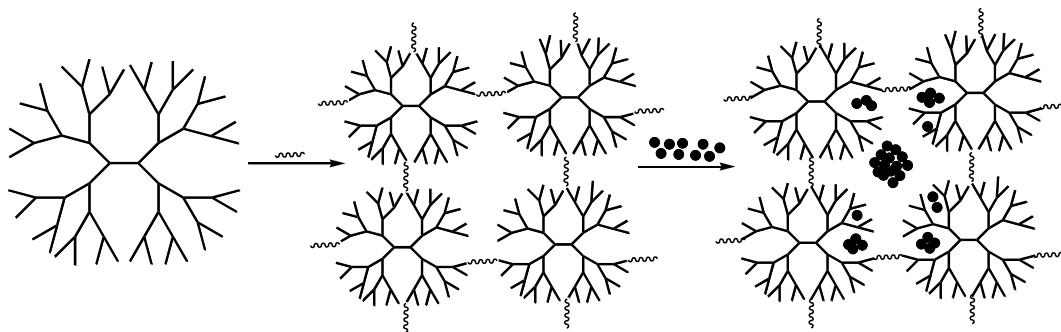


Схема 1. Получение наночастиц, инкапсулированных в матрицу из сшитых дендримеров.

<sup>1</sup> Karakhanov, E.A.; Maximov, A.L.; Skorkin, V.A.; Zolotukhina, A.V.; Smerdov, A.S.; Tereshchenko, A.Yu. Nanocatalysts based on dendrimers. // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – V. 81. - № 11. – P. 2013-2018.

## 1. Синтез дендримерсодержащих материалов и катализаторов на их основе

Полиамидаминные дендримеры с диаминоэтановым ядром были синтезированы дивергентным методом путем присоединения метилакрилата к 1,4-диаминоэтану (РАМАМ) по реакции Михаэля с последующим замещением метокси-группы аминогруппой 1,4-диаминоэтана<sup>2</sup>. РАМАМ-дендримеры 1-го (РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>), 2-ого (РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>) и 3-го поколений (РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>32</sub>) (рис. 1) были использованы для создания полимерных сетчатых матриц как носителей наночастиц палладия. В качестве сшивающих агентов выступали конформационно гибкие (1,4-бутиледиизоцианат (BDI), 1,6-гексаметилендиизоцианат (HMDI), 1,8-октаметилендиизоцианат (OMDI)) и жесткие (1,4-фенилендиизоцианат (PDI), 3,3'-диметокси-4,4'-бифенилендиизоцианат (DMPDI)) молекулы (рис. 2). Соотношение сшивающий агент/аминогруппа = 1/3. Для создания сеток инкапсулирования наночастиц родия также были использованы дендримеры РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> и РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>, связанные в матрицу 1,6-гексаметилендиизоцианатом при соотношении сшивающий агент/аминогруппа = 1/1.

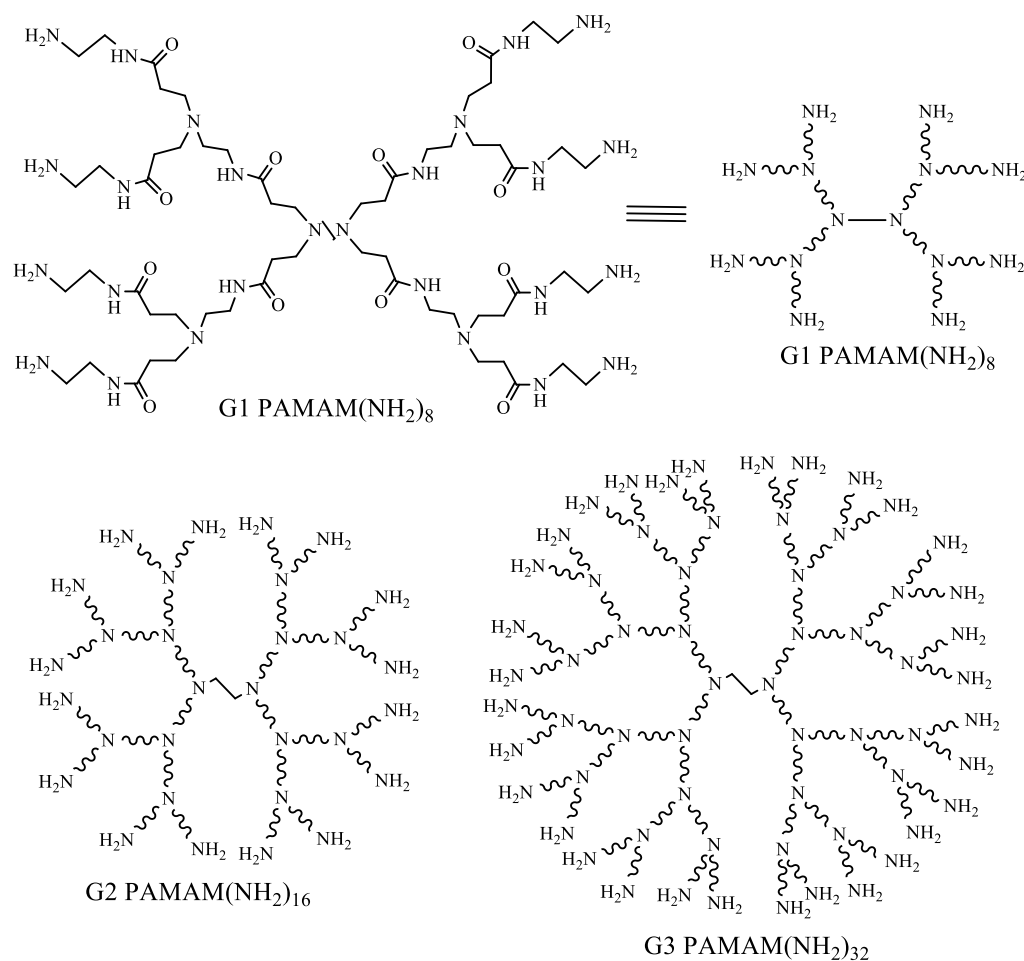


Рис. 1. Дендримеры, использованные в работе.

<sup>2</sup> Devarakonda, B.; Hill, R.A.; De Villiers, M.M. The effect of PAMAM dendrimer generation size and surface functional group on the aqueous solubility of nifedipine. // International Journal of Pharmaceutics. – 2004. – V. 284. – P. 133-140.

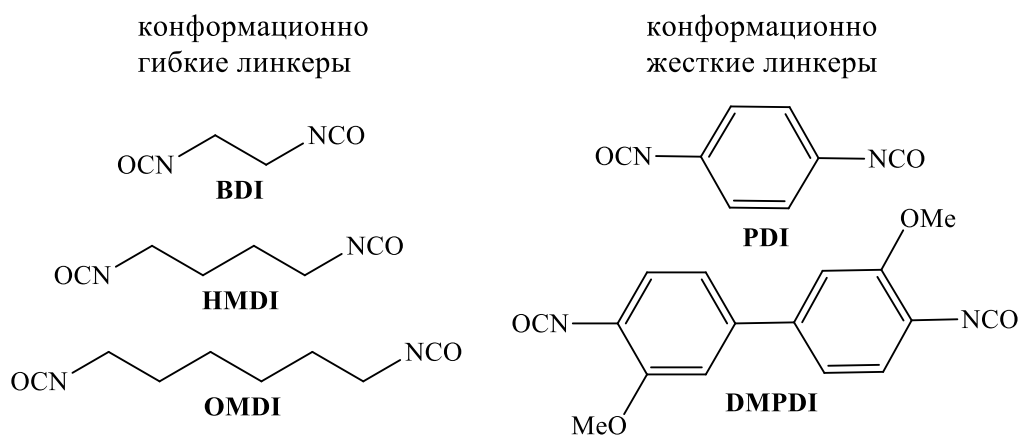


Рис. 2. Сшивающие агенты, использованные в работе.

Для синтеза катализаторов на основе наночастиц палладия был также получен материал на основе РАМАМ дендримера 2-ого поколения, сшитого конформационно жестким DMPDI в присутствии полимера Pluronic123 в качестве темплата. Такой подход позволил увеличить площадь поверхности материала с 1 до 10 м<sup>2</sup>/г.

Инкапсулирование наночастиц металлов в дендримеры, сшитые диизоцианатами, проводилось по стандартным методикам, включающим комплексообразование с солью переходного металла с последующим восстановлением боргидридом натрия. Все полученные катализаторы были охарактеризованы методами ИК спектроскопии, РФЭС, ПЭМ (просвечивающая электронная спектроскопия), твердотельной <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопии. Содержание палладия и родия в образцах определялось методом АЭС-ИСП. Физико-химические характеристики полученных гибридных материалов представлены в таблице 1.

В зависимости от поколения РАМАМ дендримера и жесткости связующего агента возможно получение катализаторов частиц с размером от 1.0 до 3.8 нм, причем зачастую наблюдается бимодальное распределение, связанное с формированием частиц как в ветвях дендримера, так и в пространстве между молекулами дендримера. Данные РФЭС свидетельствуют о том, что большая часть металла находится внутри материала.

## **2. Гидрирование непредельных соединений в присутствии катализаторов на основе дендримеров и наночастиц металлов**

Синтезированные в работе материалы были испытаны в качестве катализаторов гидрирования непредельных и ароматических соединений. Было изучено влияние длины цепи и жесткости линкера, поколения дендримера на селективность и активность в гидрировании различных непредельных соединений.



Активности (TOF = turn over frequency, частота оборотов реакции) катализаторов были рассчитаны как отношение количества прореагировавшего субстрата (в молях) на моль палладия или родия в единицу времени:

$$TOF = \frac{Conv. * v_{(Substrate)}}{v_{(Catalyst)} * t}, \quad (1)$$

Активности (TOF<sub>s</sub> = turn over frequency, частота оборотов реакции) катализаторов были рассчитаны как отношение количества прореагировавшего субстрата (в молях) на моль палладия или родия на поверхности в единицу времени:

$$TOF_s = \frac{Conv. * v_{(Substrate)}}{v_{(Catalyst)} * t} * \frac{1}{D_M}, \quad (2)$$

где D<sub>M</sub> – дисперсность металла, определяющая отношение количества поверхностных атомов к количеству атомов в объеме частицы. В свою очередь дисперсность можно определить как k/d (нм), где k – это приведенный коэффициент для металла (0.885 для Pd, 0.901 для Rh), d – диаметр наночастиц<sup>3</sup>.

### ***Гидрирование в присутствии палладиевых катализаторов***

Синтезированные материалы были испытаны в гидрировании терминального линейного олефина – октена-1 (рис. 3-4), наибольшая конверсия достигалась при использовании G1-HMDI-Pd, *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2), 83%, 90% и 96% соответственно, что, возможно, было связано с высокой поверхностной концентрацией атомов металла (6.4-8.9%).

Было обнаружено, что при использовании катализаторов на основе ПАМАМ дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколения и линкера HMDI (рис. 3а) наибольшую активность проявил G2-HMDI-Pd-(2) (TOF = 13.6 тыс. ч<sup>-1</sup>), среди материалов на основе жесткого линкера PDI (рис. 3б) - G2-PDI-Pd-(2) (TOF = 8.5 тыс. ч<sup>-1</sup>). При этом активность катализаторов определялась размером наночастиц палладия (оптимальный размер частиц Pd составлял 1.9-2.5 нм).

---

<sup>3</sup> Anderson, J.R. Structure of metallic catalysts // New York: Academic Press. – 1975. – P. 469.

## Физико-химические характеристики катализаторов на основе дендримеров

Таблица 1

Обозначение катализатора		Сод., М, %	d, нм	D <sub>М</sub>	Данные РФЭС, эВ
<b>Pd</b>					
PAMAM-G1	PAMAM-G1-BDI(1/3)-Pd(1/8)*	15.8	1.5±0.08 (49%); 2.7±0.24 (51%)	0.42	284.7, 285.8, 286.1, 288.4 (C 1s, 64.5%); 335.0 (87%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>4.7%</b> ); 337.9 (13%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 19.9%); 531.2 (O 1s, 10.9%)
	PAMAM-G1-HMDI(1/3)-Pd(1/8)	14.8	2.1±0.44	0.42	284.7, 285.7, 287.2, 288.3 (C 1s, 52.5%); 335.7 (62%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>8.9%</b> ); 338.2 (38%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 13.8%); 531.1 (O 1s, 19.6%)
	PAMAM-G1-OMDI(1/3)-Pd(1/8)	5.5	1.8±0.13	0.48	284.6, 285.7, 286.6, 288.5 (C 1s, 61.7%); 335.2 (68%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.2%</b> ); 338.0 (32%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 24.9%); 531.4 (O 1s, 12.2%)
	PAMAM-G1-PDI(1/3)-Pd(1/8)	6.5	2.5±0.25	0.36	284.4, 285.5, 286.8, 288.1 (C 1s, 65.9%); 335.7 (45%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>3.9%</b> ); 338.2 (55%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 13.9%); 531.9 (O 1s, 13.0%)
	PAMAM-G1-DMPDI(1/3)-Pd(1/8)	13.1	2.3±0.11 (73%); 3.8±0.22 (27%)	0.33	284.4, 285.7, 286.8, 288.3 (C 1s, 69.1%); 335.2 (83%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>6.5%</b> ); 337.9 (17%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 14.6%); 531.2 (O 1s, 9.8%)
PAMAM-G2	PAMAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8)	1.6	1.7±0.05 (77%); 3.6±0.24 (23%)	0.41	284.4, 285.5, 286.4, 288.1 (C 1s, 79.2%); 338.5 (100%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> , <b>0.3%</b> ); 399.5 (N 1s, 3.3%); 531.5 (O 1s, 4.0%)
	PAMAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/14)-(2)	3.3	2.0±0.08 (49%); 3.1±0.15 (51%)	0.34	284.7, 285.6, 286.7, 288.3 (C 1s, 90.4%); 334.8 (50%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.3%</b> ); 337.9 (50%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 4.8%); 531.5 (O 1s, 4.5%)
	PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8)	4.6	1.1±0.02 (24%); 1.5±0.09 (76%)	0.65	284.5, 285.5, 286.4, 288.4 (C 1s, 71.4%); 335.2 (50%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.3%</b> ); 338.0 (50%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 16.4%); 531.1 (O 1s, 10.9%)
	PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/14)-(2)	6.2	1.1±0.12 (23%); 1.9±0.12 (77%)	0.52	284.6, 285.6, 286.6, 288.4 (C 1s, 75.9%); 335.0 (63%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.4%</b> ); 338.0 (37%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5, 401.1 (N 1s, 13.5%); 531.1 (O 1s, 9.2%)
	PAMAM-G2-DMPDI(2/3)-Pd(1/8)	4.1	2.2±0.11	0.40	284.3, 285.7, 288.2 (C 1s, 72.1%); 335.1 (39%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.0%</b> ); 337.9 (61%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5 (N 1s, 13.5%); 530.9, 532.6 (O 1s, 13.4%); 532.7 (Pd 3p <sub>3/2</sub> )

Таблица 1 (продолжение)

	<i>meso</i> -PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(1)	8.4	2.2±0.06 (47%); 3.1±0.15 (53%)	0.33	284.3, 285.9, 288.2 ( <b>C 1s</b> , 71.9%); 335.4 (100%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>6.4%</b> ); 399.5 ( <b>N 1s</b> , 11.7%); 530.7, 532.6 ( <b>O 1s</b> , 10.0%); 532.6 (Pd 3p <sub>3/2</sub> )
	<i>meso</i> -PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(2)	6.0	3.7±0.22	0.24	284.4, 285.8, 286.6, 288.4 ( <b>C 1s</b> , 58.9%); 335.8 (75%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.0%</b> ); 337.0 (16%), 338.4 (9%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> , <b>5.9%</b> ); 399.5, 400.6 ( <b>N 1s</b> , 10.6%); 530.9, 532.5, 533.6, 535.1 ( <b>O 1s</b> , 24.7%); 532.5 (Pd 3p <sub>3/2</sub> )
PAMAM-G3	PAMAM-G3-HMDI(1/3)-Pd(1/8)	1.7	1.9±0.49	0.46	284.8, 285.8, 287.0, 288.1, ( <b>C 1s</b> , 74.2%); 338.2 (100%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> , <b>0.3%</b> ); 399.5, 401.4 ( <b>N 1s</b> , 14.7%); 531.2 ( <b>O 1s</b> , 10.8%)
	PAMAM-G3-PDI(1/3)-Pd(1/8)	13.7	1.6±0.03 (60%); 2.3±0.03 (40%)	0.48	284.3, 285.3, 286.2, 288.3 ( <b>C 1s</b> , 60.7%); 335.1 (85%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.6%</b> ); 338.0 (15%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 399.5, 401.3 ( <b>N 1s</b> , 21.9%); 531.6 ( <b>O 1s</b> , 15.8%)
<b>Rh</b>					
PAMAM-G1	PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(1)	0.4	0.9±0.003 (98%); 2.0±0.006 (2%)	0.99	284.8, 285.8, 287.3, 288.5 ( <b>C 1s</b> , 66.3%); 309.7 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.08%</b> ); 399.5, 400.6 ( <b>N 1s</b> , 21.1%); 531.0, 532.1, 533.4 ( <b>O 1s</b> , 12.6%)
	PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(2)	1.1	0.9±0.02 (65%); 1.4±0.04 (35%)	0.83	284.8, 285.7, 287.1, 288.4 ( <b>C 1s</b> , 70.7%); 309.5 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.09%</b> ); 399.5, 400.3 ( <b>N 1s</b> , 17.6%); 531.2, 532.1, 533.4 ( <b>O 1s</b> , 11.7%)
	PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(3)	1.8	0.9±0.04 (39%); 1.7±0.04 (61%)	0.65	284.6, 285.6, 286.9, 288.3 ( <b>C 1s</b> , 66.1%); 309.5 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.21%</b> ); 399.5, 400.6 ( <b>N 1s</b> , 21.1%); 531.0, 532.1, 533.4 ( <b>O 1s</b> , 12.6%)
PAMAM-G2	PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(1)	0.3	0.9±0.02 (62%); 1.9±0.04 (38%)	0.69	284.5, 285.6, 287.4, 288.5 ( <b>C 1s</b> , 58.1%); 399.5, 401.4 ( <b>N 1s</b> , 14.0%); 531.4, 533.0, 534.1 ( <b>O 1s</b> , 10.9%); Rh не обнаружен, т.к. Rh-линия перекрывается линией C1s
	PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(2)	0.5	1.0±0.024 (70%); 1.5±0.027 (30%)	0.76	284.5, 285.6, 288.1 ( <b>C 1s</b> , 69.0%); 309.6 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.03%</b> ); 399.5, 400.5 ( <b>N 1s</b> , 19.3%); 531.2, 532.4, 533.4 ( <b>O 1s</b> , 12.3%)

где **d** – размер наночастиц в нм, **D<sub>M</sub>** – дисперсность.

\*Название катализатора: «Тип дендримера» - «Поколение» - «Сшивающий агент» (FG/NH<sub>2</sub>) – «Металл» (моль дендримера/ моль металла)

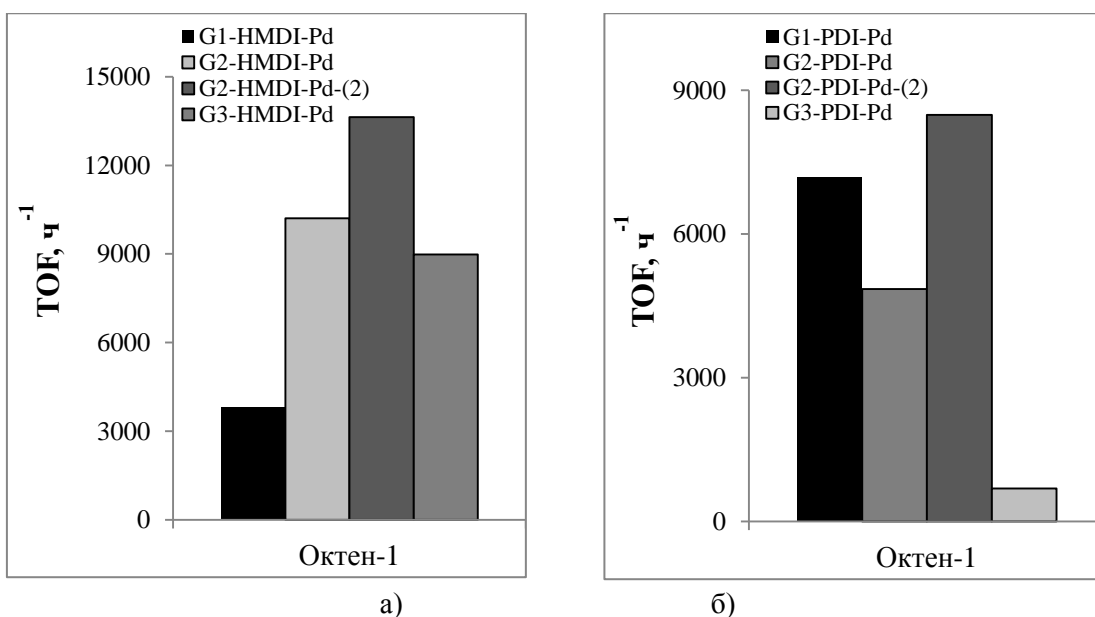


Рис. 3. Влияние поколения дендримера на активность (TOF) гидрирования субстрата для Pd-катализаторов со связующим агентом HMDI (а) и PDI (б). Условия реакции: 1.6 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80°C, 1 ч., 10 атм. H<sub>2</sub>.

Исследование влияния различных связующих агентов в составе материалов на их активность представлено в виде зависимости на рис. 4а и 4б. Активность катализаторов на основе 1-ого поколения дендримера падала в ряду: G1-PDI-Pd >> G1-DMPDI-Pd > G1-HMDI-Pd > G1-OMDI-Pd > G1-BDI-Pd, что может быть объяснено ростом стерических затруднений при координации субстрата. Среди катализаторов на основе 2-ого поколения дендримера и жесткого линкера DMPDI схожая активность наблюдалась у образцов G2-DMPD-Pd и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2).

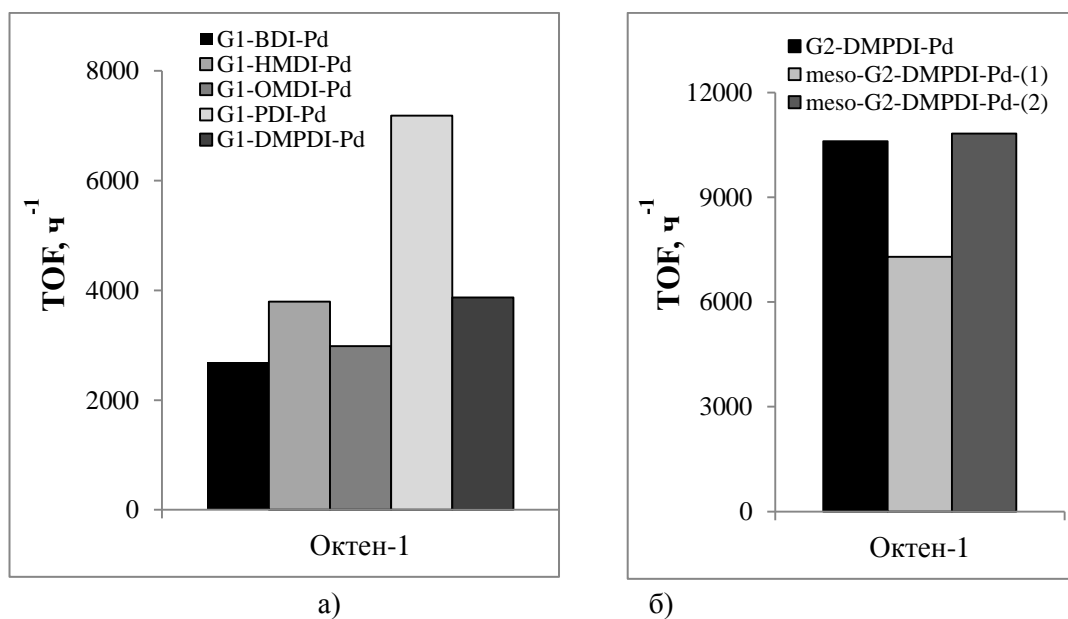


Рис. 4. Влияние размера и жесткости связующего агента на активность (TOF) гидрирования субстрата для Pd-катализаторов на основе 1-ого (а) и 2-ого (б) поколения дендримера. Условия реакции: 1.6 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80°C, 1 ч., 10 атм. H<sub>2</sub>.

Высокая активность в гидрировании стирола и его производных до соответствующих этилбензолов (рис. 5-6) по сравнению с гидрированием олефинов была характерна для материалов на основе наночастиц палладия и сшитых дендримеров. Величина TOFs приближается к 250 тыс. ч<sup>-1</sup>, что существенно выше, чем для октена-1.

Наилучшими катализаторами в гидрировании стирола до этилбензола оказались системы, содержащие жесткие линкеры (G1-PDI-Pd, *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2)), конверсия стирола достигала 100%. В сходных условиях (80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>) были достигнуты следующие результаты: конверсия *p*-Me-стирола – 68% (*meso*-G2-DMPDI-Pd-(2)) и 84% (G1-HMDI-Pd), а конверсия *p*-*трет*-Bu-стирола – 86% (*meso*-G2-DMPDI-Pd-(2)) и 100% (G1-PDI-Pd, G1-HMDI-Pd). Максимальная активность материалов характерна для гидрирования стирола, а наименьшая – для гидрирования *p*-*трет*-Bu-стирола, что связано со стерическими затруднениями, обусловленными наличием в структуре субстрата объемной *трет*-бутильной группы.

Влияние поколения ПАМAM дендримера на активность катализаторов представлено на примере материала с гибким HMDI и жестким PDI линкерами (рис. 5а и 5б). Было установлено, что в гидрировании стирола высокую активность проявил катализатор на основе 3-его поколения дендримера, которую можно объяснить наиболее оптимальным размером наночастиц (1.9 нм).

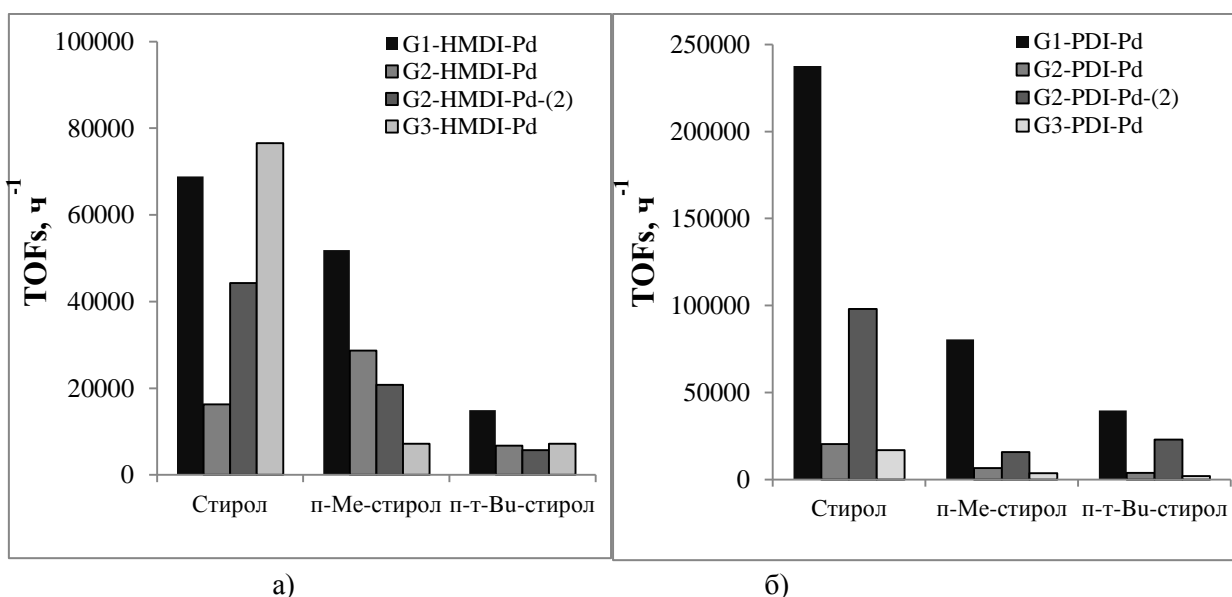


Рис. 5. Влияние поколения дендримера на активность гидрирования субстрата (TOFs) для палладиевых катализаторов со связующим агентом HMDI (а) и PDI (б). Условия реакции: 1) стирол: 13.1 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) *p*-Me-стирол: 9.3 ммоль субстрата/ 1 г кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) *p*-*т*-Bu-стирол: 2.3 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>.

В гидрировании стиролов, имеющих в *пара*-положении заместители, наиболее

активным материалом оказался G1-HMDI-Pd, что, в свою очередь, связано не с размером наночастиц, а с высокой поверхностной атомной концентрацией металла. Для жесткого линкера с ростом поколения дендримера удельная активность падала. Снижение активности при переходе к *p*-Me-стиролу и *p*-*трет*-Бу-стиролу, возможно, связано со стерическими препятствиями. Но при этом активность образцов с жестким линкером (PDI) превышала в 2-2.5 раза активности материалов на основе гибкого линкера HMDI.

Наличие *пара*-фенилен-замещенных линкеров в составе синтезированных катализаторов способствовало увеличению конверсии стиролов, в том числе и замещенных, а также значительному повышению активности по сравнению с другими связующими агентами (рис. 6а и 6б).

Было найдено, что наилучший результат среди образцов на основе дендримера 1-ого поколения показал G1-PDI-Pd, что, по-видимому, обусловлено более подходящей структурой микроокружения активного центра, облегчающей подход стирольного субстрата к каталитическому центру, а также оптимальным размером наночастиц металла (2.1-2.3 нм). Поверхностная атомная концентрация металла практически не влияла на активность материалов. Наименьшую активность образцы проявляли в гидрировании *p*-*трет*-Бу-стирола, что обусловлено стерическими затруднениями в связи с наличием в субстрате объемной *трет*-бутильной группы.

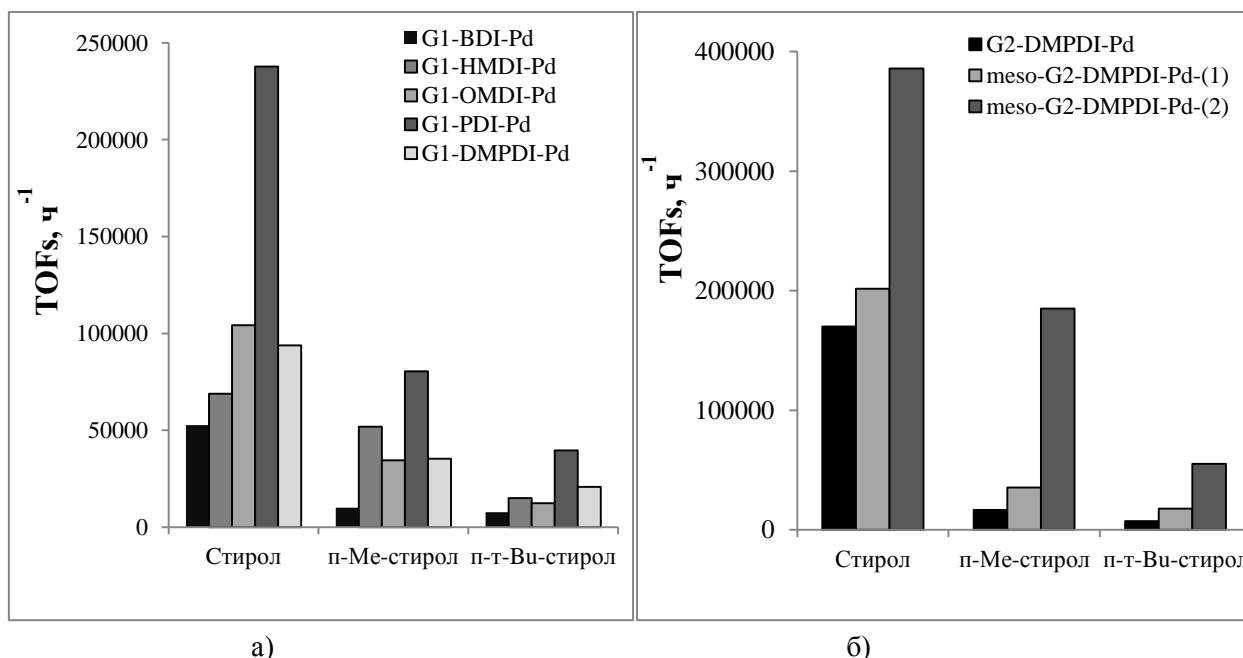


Рис. 6. Влияние размера и жесткости связующего агента на активность (TOFs) гидрирования субстрата для Pd-катализаторов на основе 1-ого (а) и 2-ого (б) поколения дендримера. Условия реакции: 1) стирол: 13.1 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) *p*-Me-стирол: 9.3 ммоль субстрата/ 1 г кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) *p*-*т*-Бу-стирол: 2.3 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>.

Среди катализаторов на основе ПАМАМ дендримера 2-ого поколения и жесткого линкера DMPDI наиболее активным в гидрировании стирола, *p*-Me-стирола и *p*-*трет*-Bu-стирола оказался *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2), TOFs которого составил более 386, 185 и 55 тыс. ч<sup>-1</sup> соответственно, что, по-видимому, связано с наличием значительной по величине внутренней поверхности и большим размером частиц (3.7 нм).

Pd-катализаторы проявили высокую активность и селективность в селективном гидрировании фенилацетилена до стирола (табл. 2). Селективность более 78% достигается при проведении реакции в течение 15 мин и сохраняется в довольно широком диапазоне конверсий (11-100%, табл. 2). Для ряда катализаторов возможно получение стирола с выходами, близкими к количественным (G1-HMDI-Pd, G1-PDI-Pd). Исключением оказались G1-DMPDI-Pd и G2-PDI-Pd-(2), которые гидрировали субстрат до этилбензола.

Было найдено, что среди материалов на основе сшивающего агента HMDI наилучшие результаты показал G1-HMDI-Pd (100% селективность по стиrolу при 100% конверсии). Было установлено, что для нежесткого линкера с увеличением поколения дендримера конверсия падала. В случае материалов с жестким линкером PDI она росла в ряду: G2-PDI-Pd-(2) << G2-PDI-Pd < G3-PDI-Pd < G1-PDI-Pd, что обусловлено повышением в данном ряду поверхностной атомной концентрации металла. В ряду катализаторов на основе 1-ого поколения дендримера и различных линкеров конверсия падала в ряду: G1-HMDI-Pd > G1-BDI-Pd > G1-PDI-Pd > G1-DMPDI-Pd >> G1-OMDI-Pd. Удельная активность в пересчете на атом металла была существенно выше при линкере PDI.

Таблица 2

**Гидрирование фенилацетилена в присутствии Pd катализаторов**

Катализатор	Время реакции - 15 мин				Время реакции - 1 ч	
	Конв., %	Сел., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOFs, ч <sup>-1</sup>	Конв., %	Сел., %
G1-BDI-Pd	100	78	6112	14552	100	64
G1-HMDI-Pd	100	100	6534	15557	100	0
G1-OMDI-Pd	19	82	6746	14054	28	80
G1-PDI-Pd	98	95	14580	40500	100	99
G1-DMPDI-Pd	67	0	1822	5521	100	11
G2-HMDI-Pd	17	91	9849	24021	60	94
G2-PDI-Pd	64	82	26863	41327	85	94
G2-HMDI-Pd-(2)	25	88	7264	21364	58	88
G2-PDI-Pd-(2)	15	0	4658	8958	51	11
G3-HMDI-Pd	11	95	6610	14369	57	93
G3-PDI-Pd	67	93	9442	19670	100	100

Условия реакции: 2.3 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 10 атм. H<sub>2</sub>.

При гидрировании фенилацетилена над катализаторами на основе дендримера 2-ого поколения, сшитыми жестким линкером DMPDI, все материалы проявили высокую активность и низкую селективность (табл. 3), что, возможно, обусловлено наличием больших полостей и преобладанием крупных частиц (2.3-3.7 нм). При этом использование катализаторов в реакции в течение 1 часа приводило к количественному образованию конечного продукта – этилбензола. Только с увеличением соотношения субстрат/катализатор удалось достичь высокой селективности – до 96%.

Таблица 3

**Гидрирование фенилацетилена в присутствии Pd катализаторов с линкером DMPDI**

Катализатор	Время реакции - 15 мин				Время реакции - 1 ч	
	Конв., %	Сел., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOFs, ч <sup>-1</sup>	Конв., %	Сел., %
G2-DMPDI-Pd	74	98	17505	43762	98	0
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)	100	0	23146	70139	100	0
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)*	57	95	19790	59970		
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)	86	0	27688	115367	100	0
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)*	50	96	24147	100613		

Условия реакции: 2.3 ммоль и 6.9 ммоль\* субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>C, 10 атм. H<sub>2</sub>.

Также катализаторы на основе дендримера 2-ого поколения и конформационно жесткого линкера DMPDI были испытаны в гидрировании сопряженного  $\alpha,\beta$ -непредельного субстрата – метилового эфира акриловой кислоты (табл. 4). Наночастицы палладия гидрировали исключительно C=C связь с образованием в качестве основного продукта метилового эфира пропионовой кислоты. За счет того, что в образцах *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) преобладают наночастицы крупного размера (до 3.7 нм), которые, в основном, находятся на поверхности катализатора, конверсия продукта составляла 100% при высокой удельной активности.

Таблица 4

**Гидрирование метилакрилата в присутствии Pd катализаторов**

Катализатор	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOFs, ч <sup>-1</sup>
G2-DMPDI-Pd	50	14328	35820
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)	100	14019	42481
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)	100	19501	81254

Условия реакции: 2.8 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>C, 15 мин., 15 атм. H<sub>2</sub>.

Материалы на основе дендример-инкапсулированных наночастиц палладия показали себя как эффективные и селективные катализаторы гидрирования сопряженных и несопряженных диенов до моноенов. Общая селективность в гидрировании одной C=C



связи составляла 97-99% в случае 2,5-диметил-2,4-гексадиена (1) (схема 3, табл. 5) и 79-98% в случае дициклопентадиена (табл. 6).

Все Pd-катализаторы, синтезированные в данной работе, проявили высокую селективность по отношению к 2,5-диметил-3(*транс*)-гексену (70-77%) (табл. 5), в отличие от промышленного катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40°C, 1 атм, гептен-1)<sup>4</sup>, гидрирование над которым приводило к образованию продукта 1,2-присоединения.

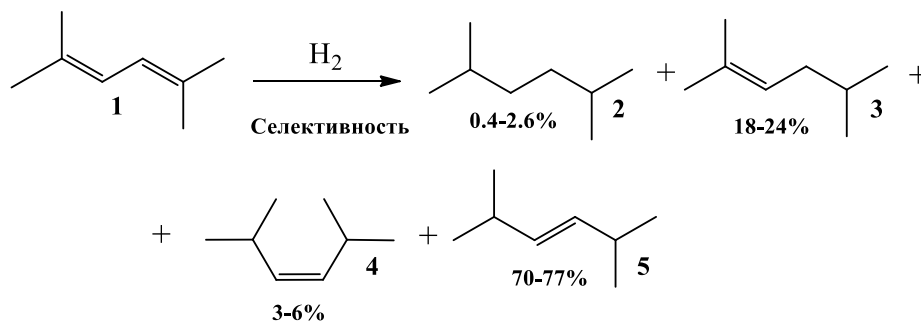


Схема 3. Гидрирование 2,5-диметил-2,4-гексадиена.

Таблица 5

**Гидрирование 2,5-диметил-2,4-гексадиена в присутствии Pd катализаторов**

Катализатор	Конв., %	Сел., % (2)	Сел., % (3)	Сел., % (4)	Сел., % (5)	TOF, ч <sup>-1</sup>
G1-BDI-Pd	70	0.6	19	4	76	13176
G1-HMDI-Pd	54	0.6	20	5	74	10851
G1-OMDI-Pd	38	0.8	18	4	77	20778
G1-PDI-Pd	61	0.4	21	5	74	27966
G1-DMPDI-Pd	95	0.4	24	6	70	21578
G2-HMDI-Pd	9	2.5	19	3	75	16657
G2-PDI-Pd	7	2.3	22	1.7	74	4525
G2-HMDI-Pd-(2)	17	1.4	19	3	77	13352
G2-PDI-Pd-(2)	18	0.7	22	4	73	8610
G2-DMPDI-Pd	20	2.6	20	3.4	75	14572
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)	68	1.9	20	3.1	75	24239
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)	87	1.9	20	5.1	73	43138
G3-HMDI-Pd	11	2	20	3	75	19747
G3-PDI-Pd	12	1.3	21	2.7	75	2605

Условия реакции: 7 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80 °С, 15 мин, 10 атм. Н<sub>2</sub>.

Падение конверсии в ряду: G1-DMPDI-Pd > G1-BDI-Pd > G1-PDI-Pd > G1-HMDI-Pd > G1-OMDI-Pd, возможно, связано с размером полостей, образующихся при связывании дендримера с сшивающим агентом, и, как следствие, с размером частиц. Оптимальными размерами наночастиц оказался интервал 2.3-2.7 нм. Падению конверсии

<sup>4</sup> Bell, J.M.; Garrett, R.D.; Jones, V.A.; Kubler, D.G. Catalytic hydrogenation of trans-1-methoxy-1,3-butadiene. // Journal of Organic Chemistry. – 1967. – V. 32. – P. 1307-1311.

способствовало увеличение поколения дендримера, и уменьшение расстояния между дендритными ветвями. Удельная активность была максимальной для жестких связующих: G1-PDI-Pd, G1-DMPDI-Pd, *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2).

В ходе гидрирования дициклопентадиена над Pd-катализаторами, как правило, сохранялась конфигурация исходного дициклопентадиена (*эндо*) (табл. 6, схема 4) и гидрировалась только стерически менее затрудненная и энергетически более напряженная двойная связь, а доля диенового распада не превышала 13%, за исключением материалов G1-BDI-Pd, G1-PDI-Pd и G1-DMPDI-Pd, для которых доля распада составляла 21%, 37% и 31%, соответственно, что, возможно, было связано с размером полостей между дендритными ветвями.

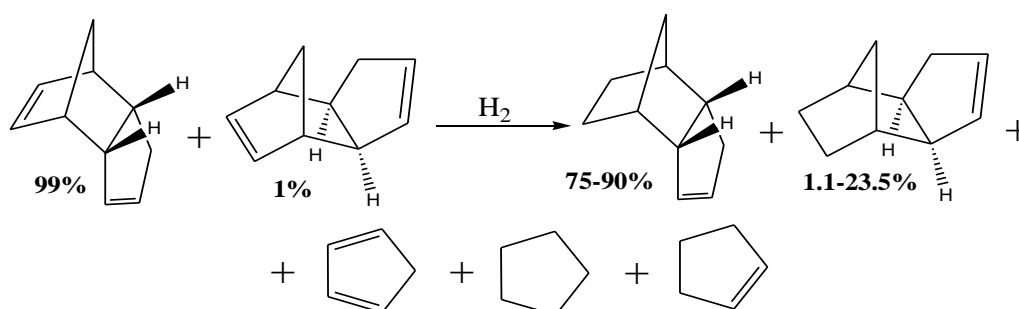


Схема 4. Гидрирование дициклопентадиена.

Таблица 6

#### Гидрирование дициклопентадиена в присутствии Pd катализаторов

Катализатор	Конв., % (15 мин)	% распада	Внутр. конв., %	эндо/экзо	TOF, ч <sup>-1</sup>
G1-BDI-Pd	78	21	79	7:1	7908
G1-HMDI-Pd	92	5	97	23:1	9982
G1-OMDI-Pd	17	9	18	6:1	5006
G1-PDI-Pd	96	37	98	16:1	24206
G1-DMPDI-Pd	61	31	89	10:1	7462
G2-HMDI-Pd	21	6	23	29:1	20934
G2-PDI-Pd	17	4	18	7:1	5918
G2-HMDI-Pd-(2)	26	7	28	28:1	12531
G2-PDI-Pd-(2)	79	13	91	61:1	20352
G2-DMPDI-Pd	73	0.06	74	39:1	28647
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)	94	0	94	3:1	18047
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)	98	0	98	4:1	26171
G3-HMDI-Pd	34	2	35	15:1	32873
G3-PDI-Pd	9	8	10	8:1	1052

Условия реакции: 3.8 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80 °С, 15 мин, 10 атм. H<sub>2</sub>.

При гидрировании над *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) продукты диенового распада не образуются.

Высокую селективность Pd-катализаторов на основе дендримеров в гидрировании диенов можно объяснить повышенной электронной плотностью на наночастицах металла вследствие наличия донорных атомов азота, в результате чего хемосорбция диена становится намного более предпочтительной по сравнению с моноеном. Преобладающим является продукт 1,4-присоединения для систем с сопряженными C=C связями (2,5-диметил-2,4-гексадиен) и 1,2-присоединения – для несопряженных диенов (дициклопентадиен).

Была продемонстрирована возможность повторного использования катализаторов на основе дендример-инкапсулированных наночастиц на примере материала G1-PDI-Pd (рис. 7). При использовании G1-PDI-Pd конверсия стирола почти не изменяется на протяжении шести каталитических циклов (100-96%), при этом его активность падает незначительно (TOF от 86 до 82 тыс. ч<sup>-1</sup>).

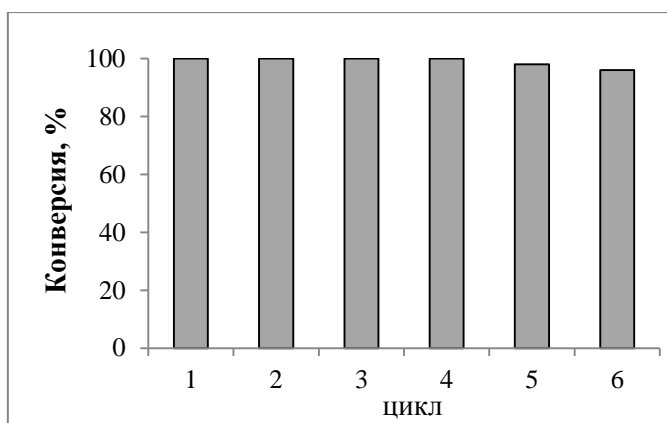


Рис. 7. Повторное использование G1-PDI-Pd в гидрировании стирола. Условия реакции: 13.1 ммоль субстрата/ 1 мг кат, 80°C, 15 мин, 5 атм. H<sub>2</sub>.

### *Гидрирование в присутствии родиевых катализаторов*

Материалы на основе наночастиц родия и PAMAM-дендримеров 1-ого и 2-ого поколений, сшитых гексаметилендиизоцианатом, были испытаны в гидрировании терминального алкена (гептен-1), ароматических субстратов (бензол, фенилацетилен, фенол) и дигидроксibenзолов (гидрохинон, резорцин, пирокатехин).

Было найдено, что при использовании G1-HMDI-Rh-(2) и G2-HMDI-Rh-(2) достигается сходная конверсия в гидрировании терминального гептена (табл. 7). При этом конверсия была прямо пропорциональна общему содержанию металла в образце. Было обнаружено, что наиболее активными оказались катализаторы на основе 2-ого поколения дендримера (TOF до 3.7 тыс. ч<sup>-1</sup>), что можно объяснить наименьшей поверхностной

атомной концентрацией частиц металла, а также преобладанием частиц меньшего размера (до 1.0 нм).

Таблица 7

**Гидрирование гептена-1 в присутствии Rh катализаторов**

Катализатор	Конверсия, %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	11	955	965
G1-HMDI-Rh-(2)	46	1533	1846
G1-HMDI-Rh-(3)	53	1118	1720
G2-HMDI-Rh-(1)	33	3733	5410
G2-HMDI-Rh-(2)	46	3304	4348

Условия реакции: 0.36 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 90<sup>0</sup>С, 1 час, 30 атм. Н<sub>2</sub>.

Как и при использовании катализаторов на основе наночастиц палладия в гидрировании фенилацетилена, Rh-катализаторы оказались селективными по отношению к стиролу (табл. 8). Было установлено, что, как и в случае гидрирования гептена-1, конверсия оказалась прямо пропорциональна содержанию родия в образце. Соответственно, при увеличении времени реакции в 2 раза увеличивается конверсия (примерно в 1.6-1.7 раза) и уменьшается селективность.

Изменение активности катализаторов связано с двумя основными факторами: изменением количества металла и изменением его дисперсности. Максимальная активность наблюдалась для катализаторов с высокой дисперсностью, для которых размер основной массы частиц составляет около 1 нм, что свидетельствует о размерном эффекте – с ростом размера частиц падает удельная активность в расчете на один активный центр.

Таблица 8

**Гидрирование фенилацетилена в присутствии Rh катализаторов**

Катализатор	Конв, % (30 мин)	Сел., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>	Конв, % (1 час)	Сел., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	15	83	16351	16516	26	72	14148	14292
G1-HMDI-Rh-(2)	24	81	10209	12300	39	84	8148	9817
G1-HMDI-Rh-(3)	27	84	7256	11163	46	68	6081	9356
G2-HMDI-Rh-(1)	9	85	12784	18528	16	70	11345	16443
G2-HMDI-Rh-(2)	21	80	18479	24314	35	83	15750	20724

Условия реакции: 2.3 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 атм. Н<sub>2</sub>.

Rh-катализаторы количественно гидрируют бензол до циклогексана, при этом в отсутствие воды как растворителя конверсия не превышала 10-15% (80<sup>0</sup>С, 1 час, 30 атм. Н<sub>2</sub>). Полученные Rh-катализаторы проявили 100%-ную селективность по циклогексанону в гидрировании фенола (табл. 9) и *транс*-1,2-циклогександиолам в гидрировании дигидробензолов (табл. 10).

Образование единственного продукта (циклогексанона) в гидрировании фенола может быть объяснено легкой десорбцией промежуточного енола за счет образования дополнительных водородных связей с функциональными группами носителя; в условиях реакции циклогексанон не гидрируется. Максимальная активность наблюдалась для катализаторов, в которых преобладали частицы до 1 нм. С ростом размера частиц снижается удельная активность в расчете на один активный центр.

Таблица 9

**Гидрирование фенола в присутствии Rh катализаторов**

Катализатор	Конверсия, %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	25	1907	1926
G1-HMDI-Rh-(2)	42	1230	1482
G1-HMDI-Rh-(3)	70	1297	1996
G2-HMDI-Rh-(1)	17	1690	2449
G2-HMDI-Rh-(2)	36	2271	2989

Условия реакции: 0.54 ммоль субстрата/ 1 мг кат., 250 мкл H<sub>2</sub>O дист., 2 час, 85°C, 30 атм. H<sub>2</sub>.

В гидрировании дигидроксибензолов существует зависимость конверсии и активности от содержания металла (как общего, так и поверхностного), а также от размера частиц. При этом активность катализаторов падала в ряду: резорцин > гидрохинон > пирокатехин. Высокие конверсия и активность в гидрировании резорцина связаны с тем, что для использованных катализаторов существует оптимальный размер субстрата, соответствующий расстоянию между ветвями дендритной матрицы, поскольку даже при проведении реакции в течение 15 мин достигается практически 100%-ная конверсия. Худшие результаты в гидрировании пирокатехина можно объяснить высоким сродством родия к кислороду OH-групп субстрата. С увеличением размера частиц растет удельная каталитическая активность для катализаторов на основе дендримеров 2-ого поколения и падает для катализаторов на основе дендримеров 1-ого поколения.

Таблица 10

**Гидрирование дигидроксибензолов в присутствии Rh катализаторов**

Катализатор	Резорцин			Гидрохинон			Пирокатехин		
	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	100	27209	27484	31	8439	8520	7	1906	1924
G1-HMDI-Rh-(2)	100	10363	12486	51	5328	6419	9	940	1133
G1-HMDI-Rh-(3)	100	6610	10169	53	3503	5389	13	859	1322
G2-HMDI-Rh-(1)	100	35455	51383	27	9573	13874	5	1773	2569
G2-HMDI-Rh-(2)	100	22410	29487	33	7421	7421	7	1574	2072

Условия реакции: 2.3 ммоль субстрата/ 1 мг кат, 250 мкл H<sub>2</sub>O дист., 2 час, 85°C, 30 атм. H<sub>2</sub>.

Для G1-HMDI-Rh-(3) была показана возможность повторного использования в гидрировании резорцина (рис. 8) с сохранением селективности по транс-1,3-циклогександиолу 100%. Активность G1-HMDI-Rh-(3) в течение шести циклов падает незначительно, после последнего цикла число оборотов реакции составило 6.3 тыс. ч<sup>-1</sup>.

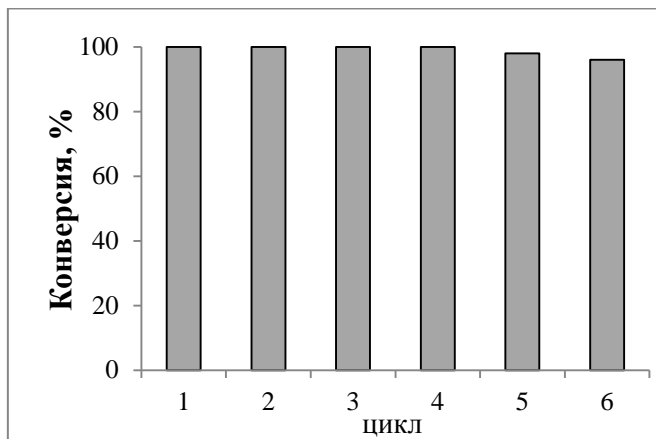


Рис. 8. Повторное использование G1-HMDI-Rh-(3) в гидрировании резорцина. Условия реакции: 2.3 ммоль субстрата/ 1 мг кат, 250 мкл H<sub>2</sub>O дист., 2 час, 85°C, 30 атм. H<sub>2</sub>.

### **Выводы:**

1. Синтезированы катализаторы на основе наночастиц Pd и Rh (средний размер частиц от 0.88 до 3.67 нм), инкапсулированных в матрицы из сшитых PAMAM дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколений. На основании данных ПЭМ было установлено, что для Pd- и Rh-образцов, полученных на основе PAMAM дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколений с использованием диизоцианатов в качестве сшивающих агентов (линкеров), в зависимости от длины цепи линкера и его жесткости возможно как мономодальное (G1-HMDI-Pd, G1-OMDI-Pd, G1-PDI-Pd, G2-DMPDI-Pd, *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2), G3-HMDI-Pd), так и бимодальное распределение частиц (G1-BDI-Pd, G1-DMPDI-Pd, G2-HMDI-Pd, G2-HMDI-Pd-(2), G2-PDI-Pd, G2-PDI-Pd-(2), *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1), G3-PDI-Pd и Rh-катализаторы).
2. Pd- и Rh-катализаторы на основе дендримеров обладают высокой активностью в гидрировании терминальных линейных олефинов. Среди Pd-катализаторов наибольшую конверсию в гидрировании октена-1 проявляют образцы G1-HMDI-Pd (83%), *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) (90%) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) (96%), а в случае Rh-катализаторов в гидрировании гептена-1 - G1-PAMAM-Rh-(3) (53%), что, возможно, было связано с высокой поверхностной концентрацией атомов металла. Гидрирование сопровождается изомеризацией двойной связи.

3. В гидрировании замещенных стиролов до соответствующих этилбензолов высокой активностью обладает образец *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) (TOF до 92.6 тыс. ч<sup>-1</sup>), что существенно превышает значение активности в гидрировании октена-1 (TOF до 10.8 тыс. ч<sup>-1</sup>). При этом с увеличением размера субстрата активность образцов снижается.
4. Катализаторы, содержащие наночастицы Pd и Rh, обладают высокой активностью в селективном гидрировании фенилацетилена до стирола (TOF до 27 тыс. ч<sup>-1</sup> в случае Pd- и до 18 тыс. ч<sup>-1</sup> в случае Rh-образцов) с селективностью до 100%.
5. При гидрировании диенов преобладающим является продукт 1,4-присоединения для систем с сопряженными С=С связями (2,5-диметил-2,4-гексадиен) и 1,2- для несопряженных диенов (дициклопентадиен). В гидрировании 2,5-диметил-2,4-гексадиена наибольшая конверсия достигается при использовании образца G1-DMPDI-Pd (95%), а дициклопентадиена – *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) (98%).
6. Гидрирование фенола на Rh-катализаторах протекает со 100% селективностью по циклогексанону. При гидрировании дигидроксибензолов активность катализаторов уменьшается в ряду: резорцин > гидрохинон > пирокатехин, основными продуктами гидрирования являются соответствующие *транс*-изомеры.
7. При использовании катализаторов на основе 1-ого и 2-ого поколения дендримеров с наименьшим содержанием родия (0.4 и 0.3%, соответственно) наблюдается количественное гидрирование бензола до циклогексана, данная реакция протекает эффективно при использовании воды в качестве растворителя.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Е.М. Захарян, Гоцзюнь Ма, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов, З.Д. Воронина. Катализаторы гидрирования фенола и дигидроксибензолов на основе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц родия. // Нефтехимия. – 2014. – том 54. – № 6. – С. 422-429.
2. E.A. Karakhanov, A.L. Maksimov, E.M. Zakharian, Y.S. Kardasheva, S.V. Savilov, N.I. Truhmanova, A.O. Ivanov, V.A. Vinokurov. Palladium nanoparticles encapsulated in a dendrimer networks as catalysts for the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – V. 397. – P. 1-18.
3. Е.М. Захарян, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Гидрирование непредельных соединений на палладиевых катализаторах. // IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Сборник тезисов. - Звенигород, Московская область, Россия. – 2012. – С.75.

4. Y.S. Kardasheva, E.M. Zakharyan, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov. Pd nanoparticles in dendritic PAMAM megamers in catalysis. // 15<sup>th</sup> IUPAC International Symposium «Macromolecular Metal Complexes» (MMC-15). Abstract Book. – Greenville, USA. – 2013. – P. 43.
5. Е.М. Захарян, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Катализаторы гидрирования фенола и дигидроксибензолов на основе полиамидоаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц родия. // XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. Сборник тезисов. – Звенигород, Московская область, Россия. – 2014. – С. 31.