

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени М.В. Ломоносова**

**Химический факультет**

*На правах рукописи*



**Захарян Елена Михайловна**

**Катализаторы гидрирования непредельных соединений на  
основе полиамидоаминных (РАМАМ) дендримеров и  
наночастиц палладия и родия**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,  
профессор Караханов Э.А.

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
2.1. Гидрирование алкенов .....	4
2.2. Гидрирование алкинов .....	15
2.3. Гидрирование сопряженных диенов .....	24
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	37
3.1. Синтез дендримеров .....	38
3.2. Синтез катализаторов .....	44
3.2.1. Синтез сшитых полимеров на основе дендримеров.....	44
3.2.2. Инкапсулирование наночастиц металлов в матрицы из сшитых дендримеров.....	47
3.3. Гидрирование непредельных соединений в присутствии катализаторов на основе наночастиц металлов, инкапсулированных в дендримерные сетки.....	62
3.3.1. Гидрирование непредельных и ароматических соединений в присутствии палладиевых катализаторов .....	62
3.3.2. Гидрирование непредельных и ароматических соединений в присутствии родиевых катализаторов.....	79
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	85
4.1. Вещества, использованные в работе .....	85
4.2. Приборы и методы .....	86
4.3. Методики синтеза дендримеров и материалов на их основе.....	89
4.4. Методики проведения каталитических экспериментов.....	135
5. ВЫВОДЫ.....	137
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	138

## 1. ВВЕДЕНИЕ

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, а также подвергаются быстрому окислению и смолообразованию, что значительно снижает качество исходного сырья, селективное гидрирование данных продуктов является весьма актуальным.

Гетерогенные катализаторы, используемые в промышленности, обладают низкой активностью и селективностью; реакции в их присутствии идут, в основном, в достаточно жестких условиях. Гомогенные же катализаторы трудно отделять от продуктов реакции и повторно использовать. Поэтому важным является создание катализаторов, обладающих свойствами как гомогенных, так и гетерогенных, а именно: высокой активностью, селективностью и стабильностью. Такие каталитические системы можно получить при использовании в синтезе дендримеров – сферически симметричных глобулярных макромолекул, обладающих разветвленной регулярной структурой, позволяющих получать коллоидные растворы стабилизированных наночастиц металлов.

Концепция инкапсулирования наночастиц в дендритные матрицы была ранее разработана на примере полипропилениминных дендримеров [1]. Если в указанном выше исследовании в качестве дендримеров были использованы полипропилениминные PPI дендримеры, содержащие высокодонорные амино-группы, то в данной работе была исследована возможность такого подхода на примере другого класса дендримеров – полиамидаминные (РАМАМ). Наличие донорных кислородных и амино-групп в структуре этого дендримера обеспечивают меньшую степень связывания ионов металлов и, возможно, уменьшают донирование на образующихся наночастицах. В работе реализован подход по созданию Pd- и Rh-катализаторов гидрирования алкенов, алкинов, диенов и ароматических соединений, который предполагает предварительную сшивку дендримеров конформационно гибкими и жесткими диизоцианатами. При использовании в синтезе катализаторов различных бифункциональных агентов достигается равномерное распределение образующихся частиц за счет связывания наночастиц металла с диизоцианатными группами, при этом в структуре дендритной матрицы образуются два типа активных центров.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе является гидрирование непредельных соединений. В ряде случаев наиболее ценным продуктом в гидрировании алкинов и диенов является именно промежуточно образующийся алкен. Например, стирол, образующийся при гидрировании фенилацетилена, применяют в производстве полистирола. Следует отметить, что алкины нередко образуются в качестве побочных продуктов при каталитическом дегидрировании алканов. Поскольку они одновременно отравляют катализаторы полимеризации, важной задачей является синтез катализаторов, которые позволяли бы селективно удалять ацетилен из смеси с алкеном. Аналогично селективное гидрирование диенов до моноенов является предметом не только академического интереса, но и промышленного применения, поскольку диены, содержащиеся в легких углеводородных фракциях, отравляют катализаторы полимеризации, легко окисляются на воздухе и полимеризуются сами. Гидрирование ароматических углеводородов, таких как бензол, фенол, дигидроксibenзолы, также представляет интерес, поскольку гидрированием первого субстрата получают циклогексан, а гидрированием второго - циклогексанол и циклогексанон, которые являются полупродуктами для синтеза капролактама и адипиновой кислоты.

Гетерогенные катализаторы, используемые в промышленности, стабильны, легко отделяемы от продуктов реакции, обладают низкой активностью и селективностью; реакции в их присутствии идут, как правило, в достаточно жестких условиях. Гомогенные катализаторы, используемые в лабораторной практике, проявляют высокую активность в большинстве реакций. Их селективность легко контролировать благодаря большому разнообразию органических лигандов. Их недостатками, в свою очередь, являются высокая стоимость, сложность синтеза и низкая стабильность, последняя делает невозможным или сильно затрудняет повторное использование. Поэтому важным является создание систем, которые обладали бы свойствами и гомогенных, и гетерогенных катализаторов, а именно: высокой активностью, селективностью и стабильностью.

В данном обзоре будет рассмотрено гидрирование алкенов, алкинов и диенов в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

### 2.1. Гидрирование алкенов

В гетерогенном гидрировании, как правило, используются катализаторы на основе наночастиц благородных металлов – платины [2], палладия [3], рутения [4] и родия [5].

Одним из основных недостатков систем на основе наночастиц металлов является их спекание и агрегация, приводящая к постепенной дезактивации катализатора. Для

предотвращения агломерации и спекания активную фазу наносят на различные неорганические подложки –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6],  $\text{SiO}_2$  [7],  $\text{C}$  [8],  $\text{BaSO}_4$  [9],  $\text{CaCO}_3$  [10].

Высокую активность проявляют рутений и родий [11-13], но наибольшее распространение получили платина и никель [14]. В промышленности чаще всего используют катализатор Адамса, который образуется путем восстановления оксида платины водородом [15, 16], и никель Ренея, получаемый действием на никель-алюминиевый сплав едким натром, при взаимодействии которого с алюминием выделяется водород и образуется трехмерная пористая структура – скелетный катализатор, насыщенный водородом [17]. Одним из основных достоинств катализатора Ni-Ra является его низкая стоимость.

Механизм гидрирования алкенов в присутствии гетерогенных катализаторов представлен на схеме 2.1. [18]. Вначале происходит диссоциативная адсорбция молекул субстрата и водорода на поверхности катализатора. Молекулы водорода диссоциируют, образуя связь М-Н. такой адсорбированный водород является наиболее сильным восстановителем. Молекула алкена адсорбируется путем взаимодействия  $\pi$ -орбиталей  $\text{C}=\text{C}$  связи и  $\delta$ -орбитали металла ( $\pi$ -адсорбция), после чего происходит разрыв связи субстрата с поверхностью металла ( $\sigma$ -адсорбция).

На второй стадии осуществляется непосредственное присоединение адсорбированного водорода к адсорбированной молекуле субстрата (окислительное присоединение). Поскольку атомы углерода, связанные с поверхностью металла, несут на себе частичный положительный заряд, присоединение осуществляется таким образом, чтобы последний был максимально компенсирован (подобно электрофильному присоединению в органической химии).

Далее посредством атаки адсорбированного атома водорода, несущего частичный отрицательный заряд, по оставшейся связи  $\text{C}-\text{M}$  осуществляется стадия восстановительного элиминирования с образованием конечного насыщенного продукта. Поскольку присоединение адсорбированных атомов водорода осуществляется со стороны поверхности металла, то оно носит название *син*-присоединения.

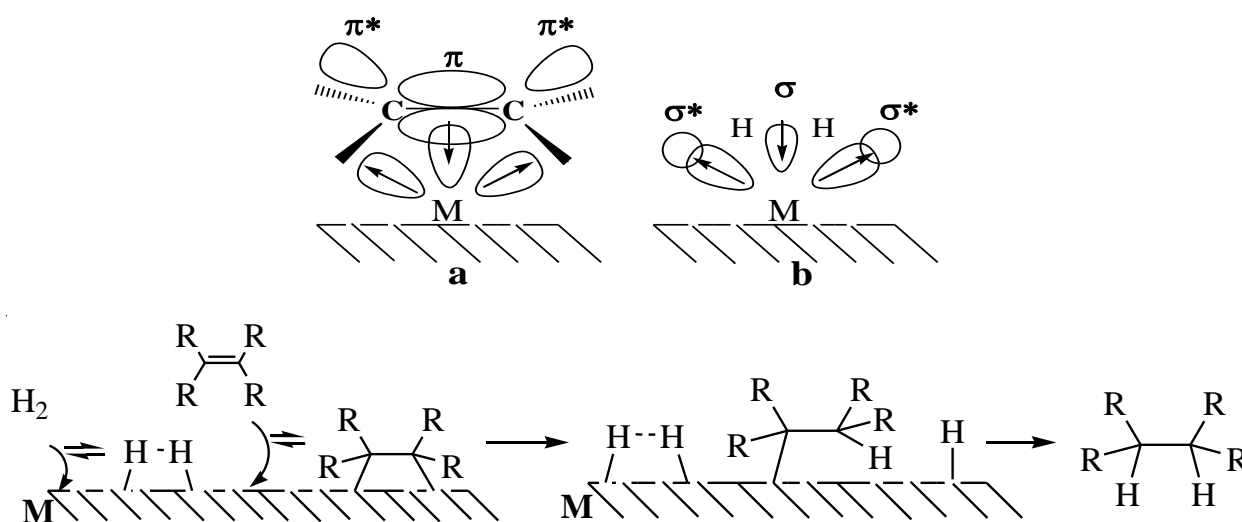


Схема 2.1. Схема гетерогенного гидрирования на поверхности катализатора (а – модель адсорбции алкена на активном сайте металла, b – аналогичная модель адсорбции водорода, М – активные сайты металла) [18].

Стадия окислительного присоединения является скоростью-лимитирующей в данном процессе. Для интермедиата, образующегося в результате присоединения первого атома водорода, возможны водородный обмен, миграция С=С связи, а также вращение вокруг С-М связи, обуславливающее наличие *цис*- и *транс*-изомеров в десорбированном алкене. Побочные процессы также ускоряются при недостаточном насыщении катализатора водородом. Скорость гидрирования алкенов уменьшается при увеличении числа заместителей при двойной связи, т.е. гидрирование протекает тем быстрее, чем менее затруднена молекула.

Исследование влияния структуры изомеров пентена на скорость гидрирования на катализаторе 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было проведено в [6]. Было найдено, что скорость гидрирования падает в ряду: *цис*-2-пентен > 1-пентен > *транс*-2-пентен. Причиной медленного гидрирования *транс*-2-пентена являлось наличие заместителей по обе стороны С=С связи, что затрудняло взаимодействие субстрата с поверхностью катализатора, а также высокая термодинамическая стабильность изомера. При гидрировании линейных терминальных олефинов (гексена-1, гептена-1, октена-1) основным побочным процессом являлась миграция терминальной двойной связи к центру углеродного каркаса с образованием термодинамически стабильных изомеров [14]. Например, при гидрировании октена-1 при 60°C и 5 атм. конверсия составляла всего 55%, остальные продукты – *цис*-октен-2 (10%) и *транс*-октен-2 (35%). С увеличением длины углеродной цепи скорость реакции замедлялась. Циклоалкены гидрировались гораздо медленнее, чем их алифатические аналоги, но без протекания изомеризации. Выход циклогексена с *орто*- и *пара*-Me-заместителями составлял соответственно 17 и 29% в отличие от незамещенного циклогексана (86%), что можно объяснить наличием стерических затруднений при подходе субстрата к поверхности металлического катализатора. В ряду Pd > Pt

> Ni активность катализаторов падала, как и селективность, при этом катализатор на основе Ni показал высокие результаты в гидрировании алифатических олефинов только при 145°C и атмосферном давлении.

Наличие бензольного кольца, сопряженного с C=C связью, в ряде случаев затрудняет процесс гидрирования и требует более жестких условий. Самым простым олефином, содержащим бензольное кольцо, сопряженное с двойной связью, является стирол. Наиболее распространенными металлами, используемыми в селективном гидрировании ароматических олефинов, являются палладий [3], рутений [19] и платина [2].

Pd, инкапсулированный в матрице поли-4-винилпиридина (ПВП) в качестве полидентантного лиганда, применяют как гетерогенный катализатор, который селективно гидрирует ароматические сопряженные алкены до соответствующих ароматических алканов при комнатной температуре [3]. При этом водород используется как в качестве восстановителя для ионов Pd(II), так и в качестве источника водорода для гидрирования стирола, *para*-MeO- и *para*-Cl-стирола. 2-Винилнафталин не подвергается гидрированию в данных условиях. По-видимому, из-за относительно большого размера молекулы винилнафталин не может контактировать с наночастицами металла, инкапсулированного в слоях ПВП.

В гомогенном катализе в качестве активного компонента используются комплексы таких металлов, как Rh [20], Ir [21], Pd [22], Pt [23] и Ru [24] с различными органическими лигандами. Последние обеспечивают селективность процесса и растворение металла в органической среде и, как следствие, позволяет проводить реакцию в мягких условиях, избегать ряд побочных процессов и т.д.

Активация металлокомплекса в гомогенном катализе (схема 2.2) нередко происходит в результате окислительного присоединения водорода. При этом один или два лиганда, как правило, выходят из координационной сферы металла. В отличие от водорода, алкены не могут вытеснять другие лиганды, поэтому их присоединение возможно лишь к координационно ненасыщенным комплексам. Способность алкена к координации с металлом во многом зависит от доступности его двойной связи, ее конфигурации, а также наличия сопряженных донорных и акцепторных групп.

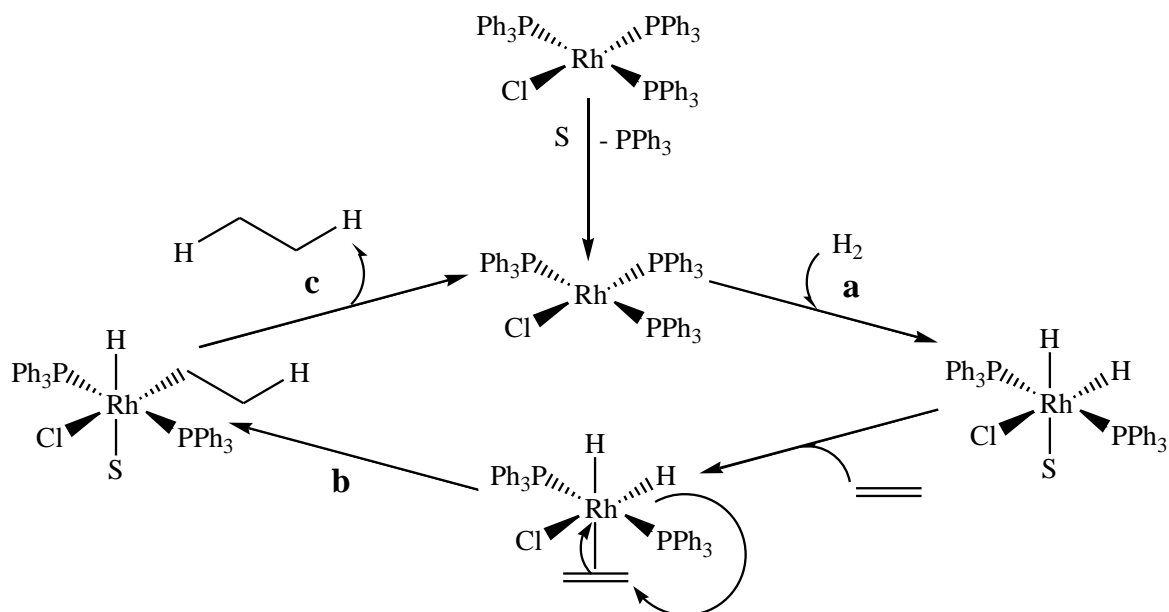


Схема 2.2. Механизм гидрирования алкенов на катализаторе Уилкинсона (S – растворитель; а – окислительное присоединение, b – внутрисферная миграция, c – восстановительное элиминирование).

Далее следует внутрисферная миграция водорода к двойной связи алкена, после чего следует восстановительное элиминирование продукта, и активный комплекс вновь вступает в реакцию. Как и в гетерогенном катализе, присоединение водорода к C=C связи осуществляется таким образом, чтобы частично положительный заряд в интермедиате был максимально компенсирован.

Образующиеся алкеновые комплексы переходных металлов слабо активируют молекулярный водород, поэтому большинство известных каталитических систем используют дигидридный цикл. Типичным примером такого катализатора служит комплекс Уилкинсона, который реагирует с водородом, образуя дигидридный комплекс [25]. Данный катализатор легко получается при взаимодействии трифенилфосфина с хлоридом родия или рутения в этаноле.

Лимитирующей стадией в гомогенном гидрировании является атака алкена на дигидридный комплекс. Недиссоциированные комплексы родия с этиленом не могут активировать кислород, т.к. этилен отравляет катализатор и является нежелательной примесью в гомогенном восстановлении других алкенов (субстратное ингибирование). Несмотря на то, что присоединение атомов водорода происходит одновременно, образующийся продукт имеет *син*-конфигурацию. Поскольку родий и водород присоединяются к двум углеродным атомам двойной связи синхронно, с одной стороны, второй атом водорода внедряется по связи углерод — родий, сохраняя общую *цис*-конфигурацию. Т.к. водород присоединяется преимущественно с более доступной стороны двойной связи, т.е. с соблюдением правила



Марковникова, данное обстоятельство было использовано при дизайне различных хиральных лигандов для селективного гидрирования.

В гомогенном гидрировании таких алифатических олефинов, как гексена, гептена децена, циклооктена наиболее широкое распространение находят катализаторы на основе родия [25], рутения [24, 26] и иридия [27]. При использовании данных катализаторов селективность составляла до 98% (25°C, 1-5 атм. H<sub>2</sub>), т.е. в ходе реакции не протекал побочный процесс, как изомеризация, что, как правило, часто встречается в гетерогенном гидрировании алифатических олефинов.

Селективность до 100% в гидрировании гексена-1, циклопентена, циклогексена, циклооктена достигалась при использовании в качестве катализатора катионных комплексов [Rh(NBD)L]BF<sub>4</sub> и [Ir(COD)<sub>2</sub>L]OTf, где L представлен на рис. 2.1 [28] (25°C, 2-5 атм. H<sub>2</sub>):

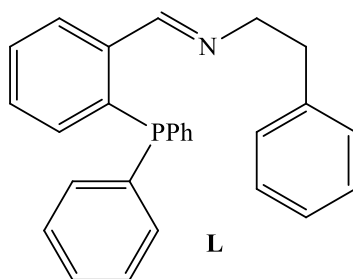


Рис. 2.1. Структура лиганда L.

В [29] проводили гидрирование бицикло[2.2.1]гептанов (рис. 2.2) в присутствии катализатора Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X (X = Cl, Br) в бензоле при комнатной температуре и 3 атм. H<sub>2</sub>.

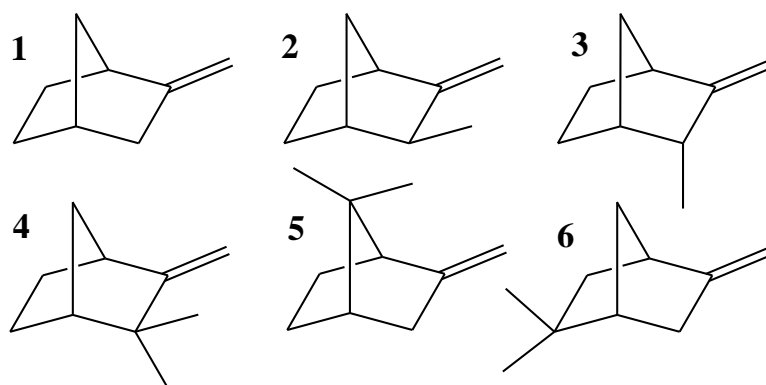


Рис. 2.2. Структуры бицикло[2.2.1]гептанов.

В не зависимости от вида галогена в Rh-комплексе основным продуктом являлся эндо-изомер (схема 2.3). Отношение продуктов *эндо/экзо*-изомеров варьировалось от 1.5, в реакции гидрирования субстрата 2 и 5, до 11.5 при гидрировании субстрата 3, что можно объяснить

наличием определенных стерических затруднений при взаимодействии субстрата с комплексом  $Rh(PPh_3)_3H_2X$ , где X – хлор или бром.

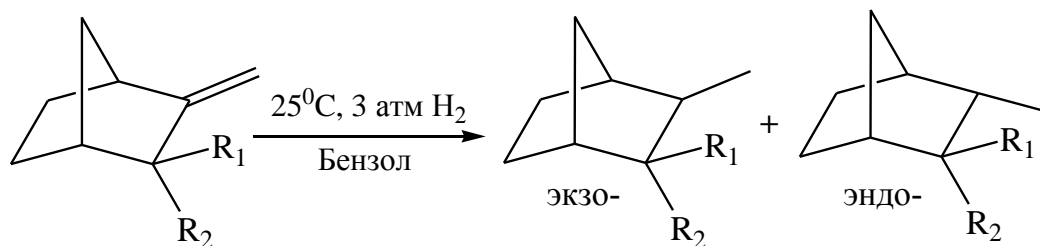


Схема 2.3. Гидрирование бицикло[2.2.1]гептанов.

В гидрировании стирола и его производных до соответствующих этилбензолов высокую активность показывают катализаторы на основе родия и иридия [28] и рутения [20, 24, 26] ( $25^\circ\text{C}$ , 1-10 атм.  $H_2$ ).

Продукты асимметричного гидрирования широко применяются в тонком органическом синтезе и фармацевтической промышленности [21, 30]. Для создания ассиметрического центра в алкане используют катализаторы на основе Rh, Ru и Ir, содержащие хиральные дифосфины в качестве лигандов (рис. 2.3) [31].

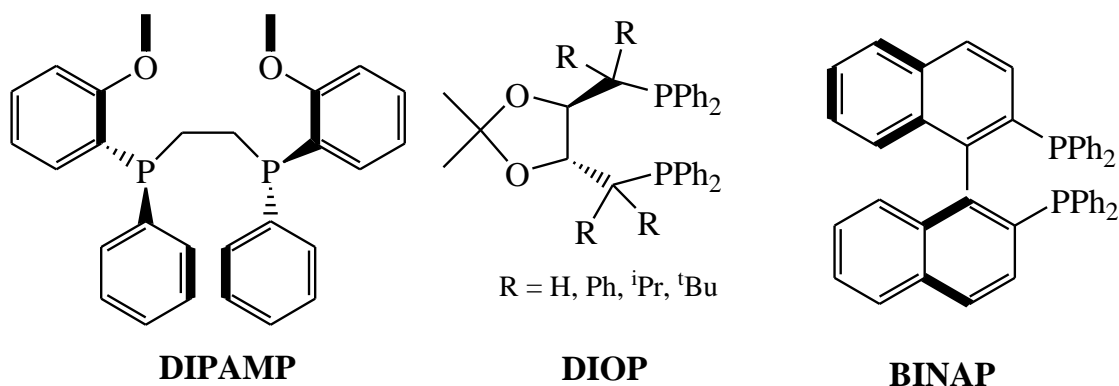


Рис. 2.3. Основные виды хиральных дифосфинов.

Для создания хиральности в будущем продукте реакции, как правило, требуется координационная группа, ориентирующая олефин к металлическому центру. Наиболее распространенными координационными группами являются сложноэфирная, карбоксильная, амидная [32]. При гидрировании замещенных стиролов с концевой  $C=C$  связью нередко используются субстраты, содержащие координационную фосфонатную группу. Стереоселективность гидрирования в присутствии Rh-катализаторов зависит не от координации группы в субстрате, а от стерических препятствий (схема 2.4).

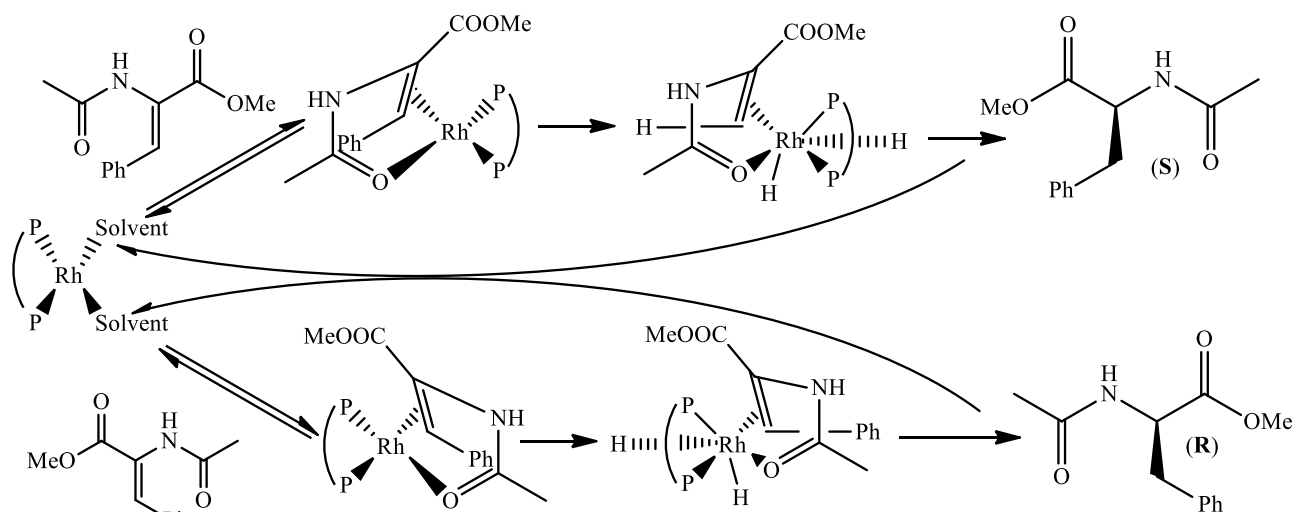
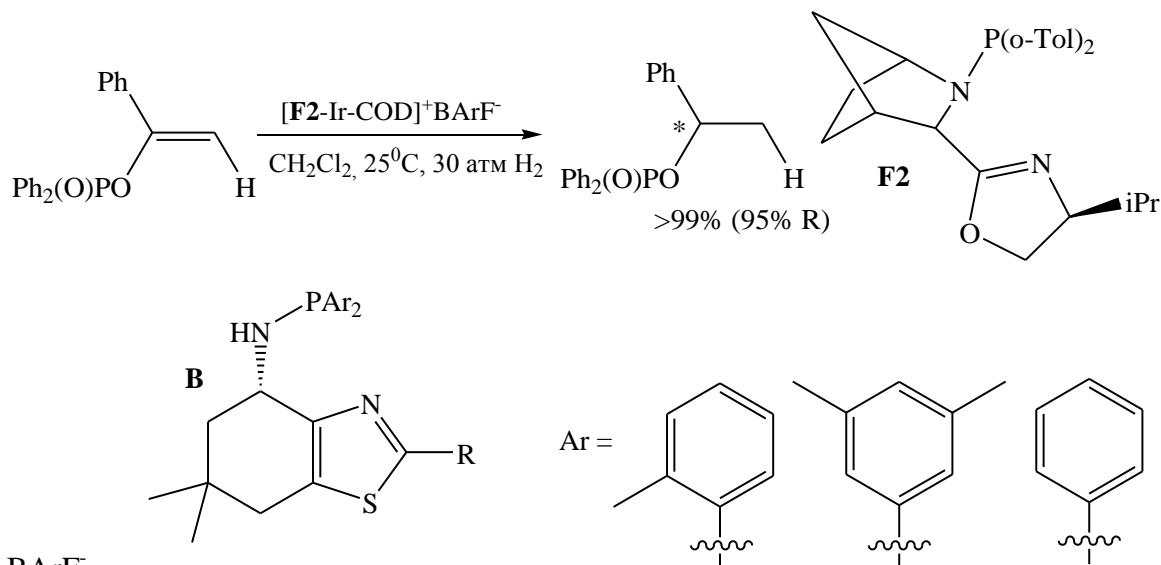


Схема 2.4. Механизм Rh-катализируемого асимметричного гидрирования алкена.

Наличие объемных заместителей при C=C связи также затрудняет процесс гидрирования. Так, было найдено, что енольные фосфонаты восстанавливаются до соответствующих хиральных насыщенных продуктов в присутствии Ru-BINAP комплекса:  $\text{Ru}_2\text{Cl}_4[(S)\text{-BINAP}]_2(\text{NEt}_3)$  (до 95% энантиомерного избытка) ( $50^\circ\text{C}$ , 100 атм.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ТГФ) [33]. В [34] аналогичным образом проявил себя иридиевый катализатор с лигандом F2 (схема 2.5).



где  $\text{BARF}^-$

Схема 2.5. Гидрирование енольных фосфонатов.

Катализатор  $[\text{A-IrCOD}]^+\text{BARF}^-$  показывал хорошие результаты в гидрировании рацемических смесей тризамещенных винилфосфонатов, в которых один заместитель – арил, второй – эфирная группа (схема 2.6).

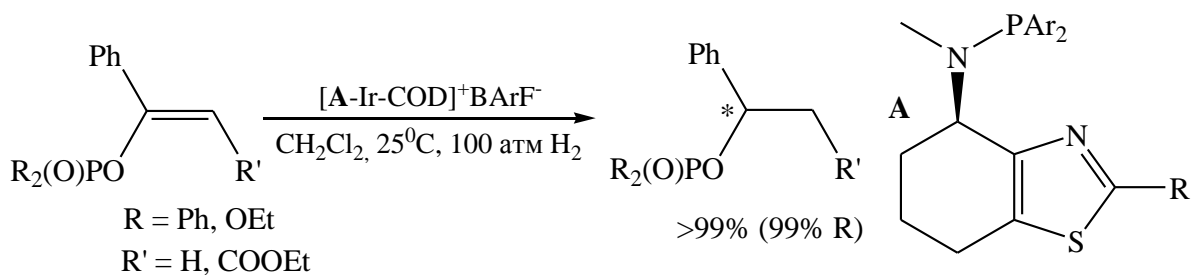


Схема 2.6. Гидрирование тризамещенных финилфосфонатов.

Похожий катализатор с объемными лигандами по отношению к арильным заместителям в олефине гидрирует двойную связь количественно и селективно [35]. 100 %-ная конверсия достигалась даже при наличии таких заместителей, как 4-Ме-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-МеО-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 3,5-Ме,Ме-С<sub>6</sub>Н<sub>3</sub>, 4-Br-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-Ph-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (вместо Ph) и Ph, пентил (вместо R', схема 2.6).

Наличие электроноакцепторных групп, таких как фторалкил, затрудняет не только ассиметричное гидрирование, но и гидрирование вообще. Высокие результаты показали комплекс Ru-(R)-BINAP [36] и Rh-(R,R)-DIPAMP [37], при этом первый катализатор показал результат лучше (до 83% энантиомерного избытка), чем родиевый аналог (до 77% энантиомерного избытка), что, возможно, связано со спецификой лиганда.

Замена катализатора на [E-IrCOD]<sup>+</sup>BArF<sup>-</sup>, где E-лиганд является изомером лиганда A, способствовало повышению энантиомерного избытка до 96% [38] (схема 2.7). Интересно, что E- и Z-изомеры F<sub>3</sub>C-замещенных олефинов гидрируются до соответственных конфигураций насыщенного алкана, в то время как в гидрировании нефторированных алкенов конфигурация не сохраняется [39]. Данное явление можно объяснить сильной поляризацией двойной связи из-за наличия сопряженной электроноакцепторной группы.

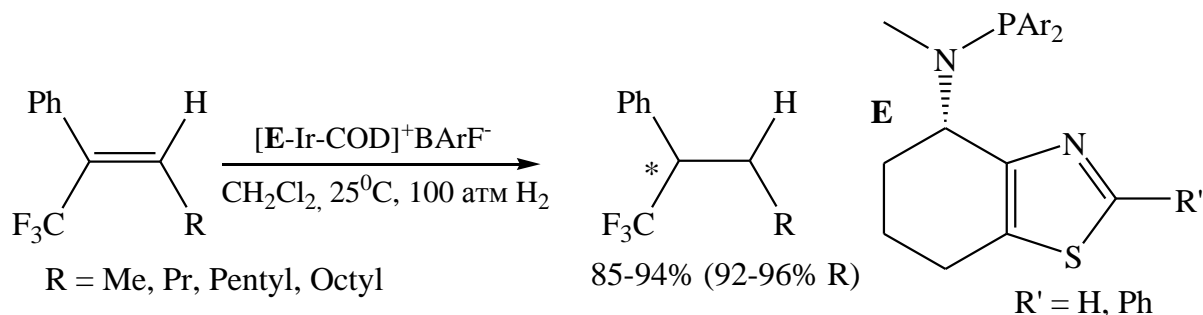


Схема 2.7. Гидрирование тризамещенных олефинов.

Каталитический перенос водорода от стабильного источника является альтернативой каталитическому гидрированию молекулярным водородом [40]. Источниками водорода могут быть такие органические соединения, как углеводороды, первичные и вторичные спирты,

муравьиная кислота и ее соли. Авторы статьи [41] в качестве источника водорода использовали формиат калия, закрепленный на формиатной полимерной подложке (PSF) (схема 2.8).

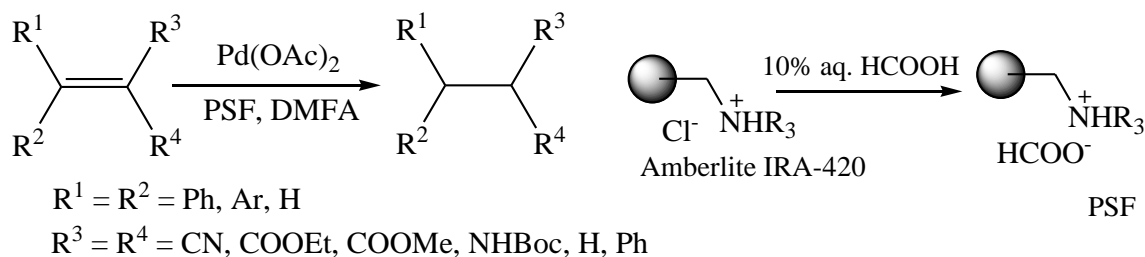


Схема 2.8. Гидрирование ароматических олефинов катализатором Pd(OAc)<sub>2</sub>.

Модифицированный PSF был получен путем ионного обмена между смолой амберлит (IRA 420, Cl<sup>-</sup>) и 10%-ным раствором муравьиной кислоты. Синтезированную таким образом формиатную смолу использовали в качестве источника водорода для восстановления различных замещенных алкенов, в которых С=С связь сопряжена с Ph или Ar-кольцом, в присутствии ацетата палладия в ДМФА при 70°C в течение 10 ч. При наличии акцепторной нитрильной или сложноэфирной группы гидрируется только двойная связь, при этом другие группы не затрагиваются. Наличие *para*-MeO-группы в бензольном кольце затрудняет гидрирование сопряженной С=С связи (конверсия до 75%), в отличие от субстрата, не содержащего эту группу в бензольном кольце (конверсия до 85%). В ненасыщенных кетонах последовательно гидрировались С=С, затем С=О связи, при этом реакцию можно было остановить на стадии соответствующего насыщенного кетона (выход 82% за 10 ч). Коричная кислота не гидрировалась в условиях реакции, что, по мнению авторов [41], было обусловлено стерическим эффектом бензольного кольца.

В присутствии HCOOH/Et<sub>3</sub>N (5:2) (TEAF) в качестве источника водорода и комплекса [RhCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub> (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) проводили хемоселективное гидрирование сопряженных нитростиролов [42]. Нитроалканы широко используются в органическом синтезе благодаря возможности легко превратить нитро-группу в amino-группу посредством восстановления водородом или в карбонильную группу через окисление KMnO<sub>4</sub> в щелочной среде [43].

Было исследовано влияние природы металла на скорость гидрирования незамещенного β-нитростирола в присутствии TsEN [*N*-(*p*-толуолсульфонил)-этилендиамин]. Конверсии нитроалканов падали в ряду: [RhCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub> > [IrCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub> > [RuCl<sub>2</sub>(*p*-цимол)]<sub>2</sub>, при этом с использованием первого катализатора реакция завершалась в течение 10 мин с количественным выходом до 99% при 28°C, в отсутствие же лиганда TsEN выход продукта не превышал 4%. Было найдено, что наиболее подходящим растворителем для проведения реакции переноса водорода являлся EtOAc в отличие от таких полярных растворителей, как вода и метанол.

Комплекс  $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$  показал хорошие результаты в гидрировании сопряженных нитробензолов как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными группами в различных положениях. В первом случае (группы Me-, MeO-, HO-) выходы составляли до 90% за 2-3 часа и практически не зависели от положения заместителя. А при наличии галогеновых заместителей выход продукта возрастал в ряду *мета*- < *пара*- < *орто*- (94% за 1 час). Нитрогруппа в *пара*-положении к C=C связи за счет -M-эффекта существенно затрудняла гидрирование последней связи - выход продукта составлял 61% в течение 2 ч. В то же время, при наличии NO<sub>2</sub>-группы в *мета*-положении реакция проходила за 1 ч с конверсией 97%.

Селективное гидрирование сопряженных олефинов происходит при добавлении реакционной смеси SmI<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/амин (Et<sub>3</sub>N, N,N,N',N' - тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), N,N,N',N'',N''' – пентаметилэтиленстриамин (PMDТА) в ТГФ (схема 2.9) [44]. При этом в данном процессе источником водорода является вода, а амин играет роль донора электронной пары.

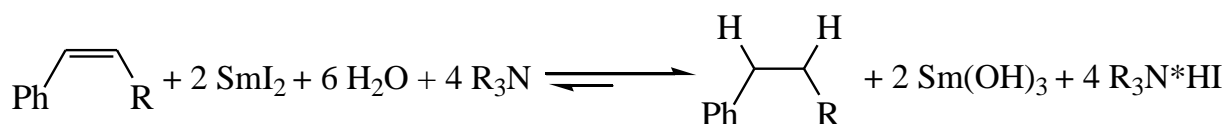


Схема 2.9. Гидрирование ароматических олефинов (R = H, Ph).

Поскольку процесс протекает в мягких условиях (25°C, 1 атм.), гидрированию подвергается только C=C связь, но не сопряженное с ней ароматическое кольцо. Единственными продуктами реакции являются, таким образом, этилбензол в случае стирола и дибензол в случае *цис*- и *транс*-стильбена.

Также молекулярный водород образуется при взаимодействии боргидрида натрия с уксусной кислотой (схема 2.10), который в присутствии каталитических количеств Pd/C количественно гидрирует C=C связь в таких ароматических олефинах, как стирол, 2-метилстирол, стильбен, 1-метил-1,2-дифенилэтилен [45]. Реакцию проводили при комнатной температуре, при чем конверсия до 99% достигалась за 15 мин.

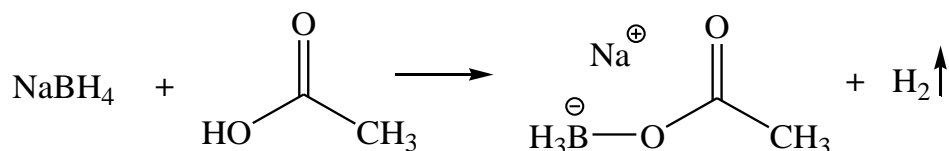


Схема 2.10. Образование молекулярного водорода при взаимодействии NaBH<sub>4</sub> с уксусной кислотой.

## 2.2. Гидрирование алкинов

Гидрирование тройной  $C\equiv C$  связи уже долгие годы является предметом интереса ученых с точки зрения как его синтетической целесообразности, так и селективного получения алкенов. Механизм гетерогенного гидрирования алкинов аналогичен гидрированию алкенов (схема 2.1), с той разницей, что процесс протекает в два этапа до образования насыщенных алканов с поглощением 2 моль  $H_2$ . Адсорбция второй молекулы  $H_2$  происходит быстрее, чем первой. Тем не менее, олефины образуются до тех пор, пока имеются исходные ацетилены: последние адсорбируются на поверхности катализатора значительно сильнее, чем соответствующие алкены в силу повышенной электронной плотности на  $C\equiv C$  связи [18, 46]. Поскольку ацетилены склонны вытеснять олефины с активных центров металла (алкен при этом не подвергается дальнейшим превращениям), процесс гидрирования можно остановить на стадии образования олефинов. Следует отметить, что в ряде случаев наиболее ценным продуктом является именно промежуточно образующийся алкен. Так этилен, образующийся при гидрировании ацетилена, применяют в производстве этанола, ацетальдегида, оксирана, винилхлорида и полиэтилена. Для получения стирола с целью его последующей полимеризации используют фенилацетилен. Следует отметить, что алкины нередко образуются в качестве побочных продуктов при каталитическом дегидрировании алканов. Поскольку они одновременно отравляют катализаторы полимеризации, важной задачей является синтез катализаторов, которые позволяли бы селективно удалять ацетилен из смеси с алкеном.

Основными металлами, используемыми в гетерогенном гидрировании алкинов, являются металлы платиновой группы, т.е. палладий, платина, родий, рутений, иридий, никель. Сравнение каталитической активности и селективности по отношению к олефину различных металлов, нанесенных на подложку  $Al_2O_3$ , проводили в [47-49] на примере селективного гидрирования ацетилена при 50-150°C и давлении  $H_2$  1-5 атм. Селективность этого процесса определяется двумя факторами: скоростью гидрирования ацетилена до этилена либо до конечного алкана (кинетический фактор) и конкурентной адсорбцией ацетилена и этилена (термодинамический фактор). Было найдено, что селективность катализаторов по этилену уменьшалась в ряду:  $Pd \gg Rh > Pt > Ru \gg Ir$ .

В [50] провели исследование влияния одновременно и металла, и подложки на селективность катализаторов в гидрировании пропина при комнатной температуре. Было обнаружено, что использование наночастиц  $Pd$  (1%), нанесенных на  $SiO_2$ -подложку, в отличие от  $Al_2O_3$ -подложки, при соотношении субстрат: $H_2 = 1:1$  позволяло получать исключительно пропилен (селективность 100%), в то время как в случае наночастиц  $Pt$  (1%) наблюдалась обратная зависимость. Это может быть объяснено различной кислотностью подложки, а также влиянием размера частиц металлов. Высокую селективность проявили образцы с более

крупными частицами: 9 нм (Pd) и 7.8 нм (Pt), в отличие от частиц меньшего размера (4.3 нм (Pd) и 3 нм (Pt), использование которых приводило лишь к селективности 50%. При этом избыток водорода резко снижал селективность катализатора (до 50% пропена). Так, селективность катализатора 0.52% Pt/ SiO<sub>2</sub> возрастала с увеличением соотношения субстрат: H<sub>2</sub> до 2.5:1 при одновременном уменьшении конверсии до 20% [51]. При проведении реакции гидрирования при высоких температурах (до 150°C) оптимальным соотношением субстрат:H<sub>2</sub> было 1:1.

Гидрирование протекает быстрее, если субстрат содержит терминальную тройную связь, однако катализатор проявляет в этом случае, как правило, меньшую селективность [52, 53]. Гидрирование интернальных алкинов приводит обычно к преимущественному образованию *цис*-алкенов, что связано с *син*-адсорбцией субстрата и последовательным присоединением двух адсорбированных атомов водорода под осью тройной связи [54].

При гидрировании пентина-1 и пентина-2 (25°C, 2 атм. H<sub>2</sub>) на Pd-катализаторе (1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 20%-ной конверсии основными продуктами являлись пентен-1 и *цис*-пентен-2, причем первый гидрировался в 2-2.5 раза быстрее второго. Подобное различие в скоростях гидрирования пентина-1 и пентина-2 связано, возможно, со стерическими затруднениями внутренней тройной связи последнего [53]. С использованием такого модификатора, как *транс*-циннамонитрил (TCN), который снижает адсорбционную способность C≡C связи алкина и, таким образом, ингибирует гидрирование образовавшегося в ходе реакции алкена, авторам удалось достичь селективности в 97% по отношению к пентену-1 и 94% по отношению к *цис*-пентену-2.

Аналогичная ситуация наблюдалась и при гидрировании октина-1 и октина-4 в присутствии различных гетерогенных катализаторов на основе Pd (Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>, Pd<sub>77</sub>Ge<sub>23</sub>, порошок Pd, Pd-фольга, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C) и Pt [53]. Наибольшую селективность при комнатной температуре и атмосферном давлении проявил катализатор Pd<sub>77</sub>Ge<sub>23</sub>, причем в гидрировании октина-4 использование этого катализатора позволило достичь 100% селективности по октену-4 (93% *цис*- и 7% *транс*-продукта). Худшую селективность проявил Pt-катализатор (фольга) (селективность 57-66%).

Наночастицы палладия, нанесенные на органофильный монтмориллонит [55] посредством катионного обмена в межслоевом пространстве, показали меньшую активность и селективность, чем Pd<sub>77</sub>Ge<sub>23</sub> [53]. Оптимальным размером наночастиц оказался 3.0 нм.

Наименьшим разветвленным углеводородом, содержащим сопряженные C=C и C≡C связи, является валилен (2-метил-1-бутен-3-ин) (схема 2.11). Превращение валилена в изопрен представляет собой практический интерес, поскольку изопрен используется в производстве *цис*-1,4-полиизопрена, синтетического варианта натурального каучука. Основными катализаторами, применяемыми в промышленности в гидрировании подобных сопряженных субстратов,



является катализатор Линдлара [56], а также его модификация Pd/CaCO<sub>3</sub> [57], избирательно гидрирующие именно тройную связь.

Высокую селективность в гидрировании валилена проявили катализаторы на основе палладия (Pd, Pb-Pd, Pd-Co) (схема 2.11) [58]. Катализатор на основе меди не проявлял определенной селективности, в то время как добавка Ni (Cu-Ni) способствовала повышению селективности по изопрену. При этом заметно снижался побочный процесс олигомеризации. Катализатор, содержащий только Ni, оказался менее селективным; для него была характерна значительная доля продуктов олигомеризации и крекинга.

При использовании катализаторов Cu-Ni, Ni и Pd-Co в гидрировании 3-метилбутина в отличие от Pd и Pd-Pb побочно образовывались продукты изомеризации. Применение большинства синтезированных в работе катализаторов сопровождалось внутримолекулярной изомеризацией.

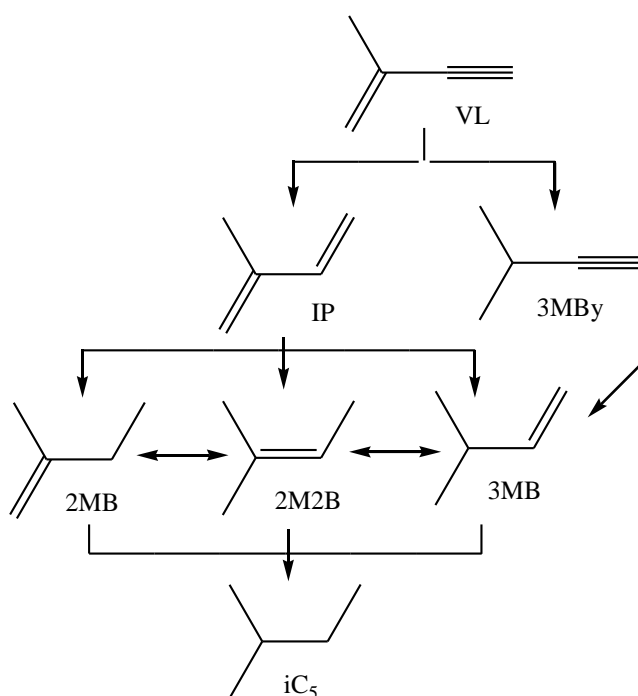


Схема 2.11. Гидрирование валилена, где VL = валилен, IP = изопрен, 3MBy = 3-метилбутин, 2MB = 2-метилбутен, 2M2B = 2-метил-2-бутен, 3MB = 3-метилбутен и iC<sub>5</sub> = изопентан.

Pd монтмориллонит, как и катализатор Линдлара, отравленный хинолином, способствует гидрированию тройной связи, сопряженной с C=C, даже при наличии стерически затрудненной трет-Бу-группы (**1**) (схема 2.12) [59]. В то же время наличие объемного заместителя приводит к значительному увеличению доли продукта полного гидрирования C≡C связи при использовании обоих катализаторов. Данная проблема, как правило, решается оптимизацией условий реакции, в частности, вариацией растворителя. Повышению селективности Pd-катализатора на основе монтмориллонита способствует использование в качестве растворителя ТГФ, а также смеси ТГФ-гексан (до 57% продукта **2**). А в случае

катализатора Линдлара наиболее подходящим растворителем являлась смесь этилацетат-гептан (до 81% продукта **2**), в то время как реакция в метаноле протекала до количественного образования продукта **3**.

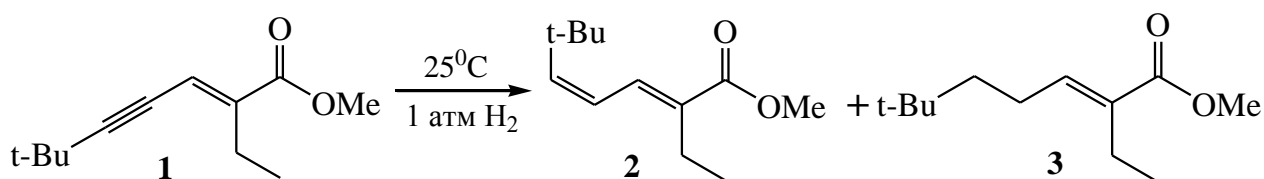


Схема 2.12. Гидрирование (2E)-2-этил-6,6,-диметилгепт-2-ен-4-ионата (**1**).

Как и в случае ароматических алкенов, наличие бензольного кольца, сопряженного с тройной С≡С связью, существенно затрудняет процесс селективного гидрирования ароматических алкинов.

Как правило, в гидрировании ароматических ацетиленов применяют катализаторы на основе палладия [55], платины [60], рутения [61] и никеля [62].

Высокую селективность по отношению к ароматическим алкенам, как правило, проявляют Pd-катализаторы. Так, например, модифицированный катализатор Линдлара (Pd/CaCO<sub>3</sub>/ПЭГ/хинолин) селективно гидрирует 1,2-бифенилацетилен до *цис*-стильбена при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение одного часа, следует отметить, что селективность не падала ниже 90% даже при пятикратном применении катализатора [57].

Использование монтмориллонита в качестве подложки в [55] снижало активность Pd катализаторов (конверсия 31-68%) в гидрировании фенилацетилена (25°C, 1 атм., 65 мин, толуол). Максимальная конверсия (68%) достигалась при использовании катализатора со средним размером частиц 1.5 нм. Тем не менее, несмотря на зависимость активности катализатора от размера наночастиц, селективность образования стирола составляла 100% для трех образцов (1.5, 3.0 и 6.2 нм).

1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявил большую активность и селективность (96%) по стиrolу в гидрировании фенилацетилена (25°C, 1 атм., 30 мин, гептан), чем 5% Pd/C (селективность 89%) и частично восстановленный PdO<sub>2</sub>\*xH<sub>2</sub>O (селективность 94%) [53], что было связано с природой подложки.

Применение в качестве катализатора фосфида никеля в селективном гидрировании замещенных фенилацетиленов требует более высокой температуры (85°C, 2 атм., диоксан, 14 ч) по сравнению с палладиевыми катализаторами [62]. Сферические наночастицы Ni<sub>2</sub>P размером до 25 нм гидрировали тройную связь гораздо легче, чем С=C, за счет чего основным продуктом являлся в гидрировании фенилацетилена стирол с конверсией 98% за 6 часов. Наличие галогенов в *para*-положении к С≡С связи немного затрудняло процесс гидрирования

вследствие *I*-эффекта, и для достижения 72-95% конверсии требовалось уже 14 часов (селективность по алкену до 100%).

Акцепторная NO<sub>2</sub>-группа в *para*-положении дезактивировала катализатор за счет образования производного аминокислоты. Выход продукта не превышал 3%. Аналогичный результат достигался и при гидрировании таких стерически затрудненных субстратов, как 1,2-бифенилацетилен, 2-амино-бифенилацетилен, 1,4-бифенилбутадиин.

Высокую селективность в гидрировании замещенных фенилацетиленов проявили наночастицы рутения, стабилизированные ПЭГ (100°C, 2 атм., толуол/ н-гептан/ циклогексан = 15:5:1, 10-11 ч) [61]. Конверсия падала в ряду заместителей: F<sub>3</sub>C- > MeO- > t-Bu-, при этом селективность в 99% достигалась в гидрировании последних двух субстратов. При гидрировании незамещенного фенилацетилена селективность Ru катализатора не превышала 92%.

Гидрирование гомологов фенилацетилена сопровождалось незначительным снижением селективности катализаторов: 1-фенил-1-пропин > 1-фенил-1-бутин > 1-фенил-1-пентин [63, 64]. В гидрировании 1-фенил-1-пропина селективность Pd катализаторов падала в следующем порядке: катализатор Линдлара > 1% Pd/Al-PILC (алюминиевый аналог смектита) >> 1% Pd/Са-монтмориллонит (25°C, 1 атм., 2 ч, ТГФ). Следует отметить, что катализатор Линдлара обладал наибольшей селективностью (96% *cis*-алкена при конверсии в 20%) [65]. Значительная разница в селективности катализаторов 1% Pd/Al-PILC и 1% Pd/Са-монтмориллонит определялась особенностями слоистых структур подложек. Селективность по *cis*-изомеру росла при увеличении соотношения субстрат/катализатор и незначительно падала с ростом конверсии.

Как и в гомогенном гидрировании алкенов, в гидрировании алкинов наиболее распространенными катализаторами являются комплексы на основе таких металлов, как рутений [20, 24], родий [66], палладий [67- 69], иридий [70] и железо [71].

Терминальные алкины, такие как пропин, t-Bu-ацетилен, пентин-1, фенилацетилен, легко подвергались гидрированию до терминальных алкенов комплексом иридия 1-[Ir(CO)(PhCN)(PPh<sub>3</sub>)]-7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-1,7-(σ-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) (схема 2.13) в достаточно мягких условиях (35-40°C, 1 атм, 2-4 ч, ТГФ) [70], однако при увеличении времени реакции протекали их дальнейшее превращение в алканы и изомеризация C=C связи.

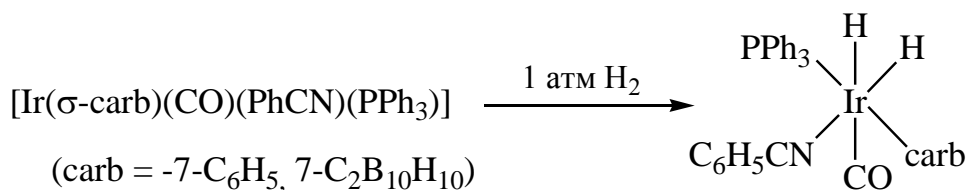


Схема 2.13. Активация Ir-комплекса водородом в гидрировании алкинов.

Ацетилены с внутренней тройной связью (бутин-2, 1,2-дифенилацетилен) гидрировались исключительно до *цис*-алкенов, продукты изомеризации были обнаружены лишь в следовых количествах. Так, *цис*-стильбен в качестве основного продукта с селективностью до 90% образовывался при гидрировании 1,2-дифенилацетилена уже при 30°C. Дибутил-замещенные ацетилены вследствие стерических затруднений не подвергались каталитическому гидрированию в присутствии Ir-комплекса. Алкины, содержащие электроноакцепторную группу, гидрировались уже при повышенной температуре: так, диметилацетилендикарбоксилат превращается в диметилмалеат в толуоле уже при 80°C.

Скорость каталитического гидрирования гексинов в присутствии комплекса рутения  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$  падала в ряду: гексин-1 > гексин-2 > гексин-3 (25°C, 1 атм), что можно объяснить наличием стерических препятствий при координации внутренней тройной связи по атому рутения [20]. Скорость реакции повышалась с увеличением концентрации лиганда  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  для терминальных алкинов (гексина-1 и фенилацетилена) и падала для интернальных.

В работе [24] был синтезирован комплекс, представленный на схеме 2.14. Его активность и селективность существенно зависели от длины углеродной цепи алкина.

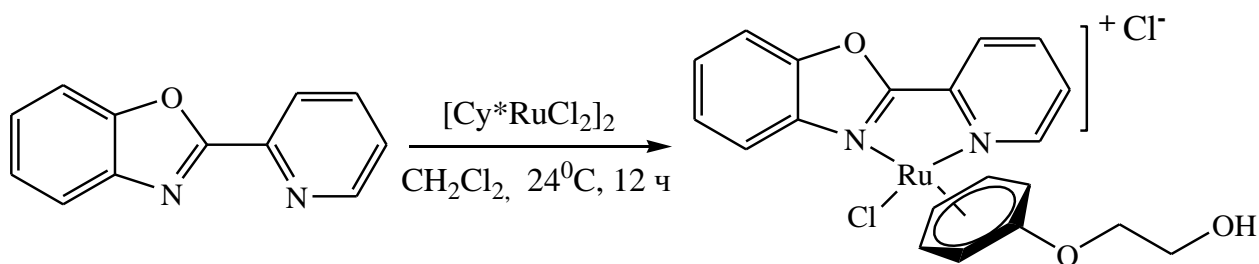


Схема 2.14. Синтез катионного Ru(II) комплекса ( $\text{Cy}^* = \eta\text{-2-феноксиэтанол}$ ).

Так, конверсия и селективность в гидрировании гептина-1 составляла, 45% и 65%, соответственно, (25°C, 10 атм., MeOH, 1 ч), и падали до 8% и 52%, соответственно, в случае гидрирования октина-1. Данное явление авторы объясняли частичным отравлением катализатора.

В [68] в качестве катализатора применяли Pd-полимерный комплекс, который был получен при взаимодействии  $\text{PdCl}_2$  с поли-4-дифенилфосфинметилстиролом (схема 2.15).

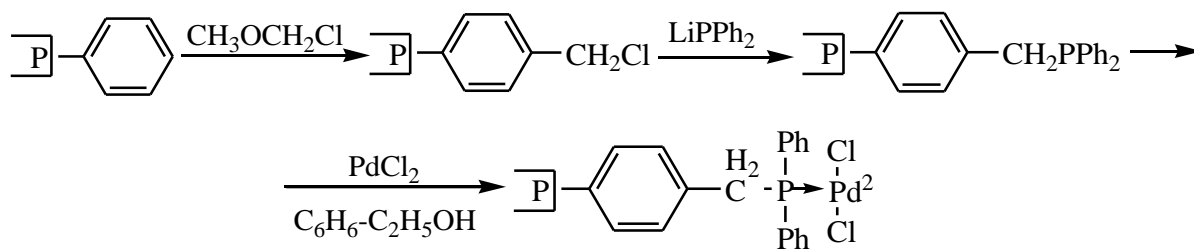


Схема 2.15. Синтез Pd-полимерного комплекса (P - полимер).

При гидрировании фенилацетилена наибольшая активность достигалась в таких растворителях, как ДМФА и ТГФ (25°C, 1 атм.). Селективность по олефину снижалась в ряду: фенилацетилен > циклогексенилацетилен > 1-фенил-1-пропин > 1-фенил-1-бутин с 93% до 67%, при этом основными продуктами являлись соответствующие *цис*-изомеры. Данный факт подтверждает гипотезу металлокомплексных катализаторов. При замене фенильной группы на циклогексенильную в 1-фенил-1-бутине селективность катализатора возросла с 67% до 99%. По сравнению с Ir-комплексом [70] использование Pd-комплекса позволяло проводить селективное гидрирование диметилацетилендикарбоксилата уже при 25°C.

Pd(0), стабилизированный полиэтиленимином (ПЭИ), проявил высокую селективность в гидрировании 1,2-бифенилацетилена и фенилацетилена, содержащих различные функциональные группы [69]. Наиболее подходящим растворителем в гидрировании 1,2-бифенилацетилена оказалась смесь MeOH и 1,4-диоксан (1:1), в то время как в апротонных растворителях, таких как циклогексан и EtOAc, гидрирование не протекало вовсе. В качестве основного продукта в гидрировании 1,2-бифенилацетилена был получен *цис*-стильбен (97%) (25°C, 1 атм., 12 ч). В присутствии 1,4-диоксана активность комплекса 5% Pd (0) PEI снижалась за счет координации палладия с растворителем (рис. 2.4):

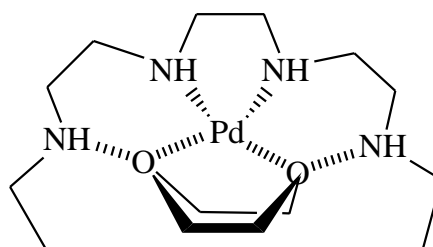


Рис. 2.4. Структура комплекса Pd с 1,4-диоксаном и полиэтиленимином.

Наличие акцепторной группы при тройной C≡C связи значительно снижало активность и селективность комплекса 5% Pd(0) ПЭИ. Так, гидрирование этилфенилпропионата, 4-фенил-3-бутин-2-она и 3-фенилпропионовой кислоты протекало уже в течение 24 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении. При этом этилфенилпропионат гидрировался до *цис*-этилциннамата с селективностью 94%, 4-фенил-3-бутин-2-он давал на выходе смесь *цис*- и

*транс*-изомеров, в то время как 3-фенилпропионовая кислота гидрировалась до соответствующего алкана. Подобные результаты авторы [69] объяснили разрушением координационной связи неподеленной пары азота в ПЭИ и Pd(0) протоном карбоновой кислоты. В случае гидрирования монозамещенного 2-фенил-3-бутин-2-ола Pd-комплексом наиболее подходящим растворителем оказался 1,4-диоксан (селективность по алкену 88%), что доказывает высокую эффективность данного катализатора по сравнению с катализатором Линдлара, использование которого приводило к количественному образованию соответствующего алкана.

Достоинства одновременно и гетерогенных, и гомогенных катализаторов реализуются в гибридных катализаторах, таких как Pd/FCN, где FCN – полимер с модифицированными карбонильными и амино-группами, полученный гель-полимеризацией [72]. Гибридный катализатор на основе наночастиц палладия, стабилизированных FCN-полимером, проявил высокую селективность в гидрировании ароматических и алифатических алкинов. FCN-подложка была синтезирована в два этапа путем сополимеризации и его модификации аминогруппами по следующей схеме (схема 2.16), где GMA – мономер глицидил метиакрилата, DEGDMA - диэтиленгликоль диметилакрилат, BPO – бензоил пероксид:

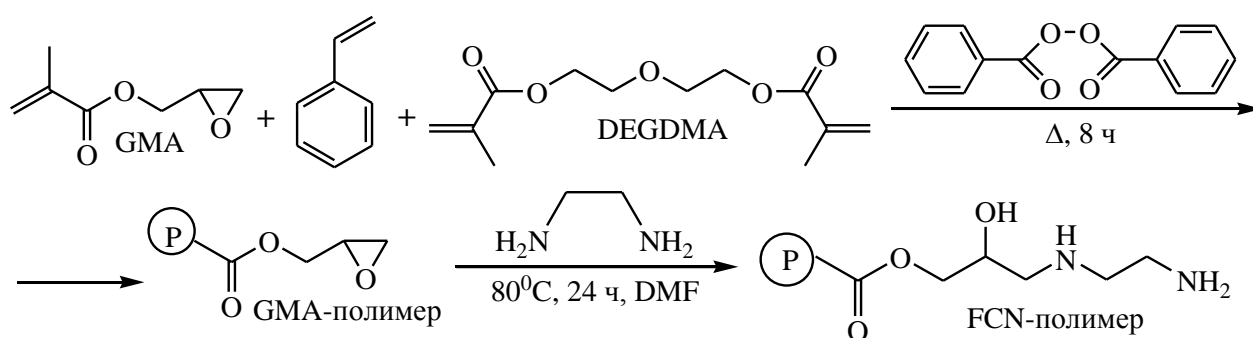


Схема 2.16. Синтез GMA-полимера и его модификация этилендиамином с образованием FCN-полимера.

Неподеленная пара азота в аминогруппах, а также карбонильные группы участвовали в связывании ионов  $\text{Pd}^{2+}$  из раствора  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в ТГФ. На второй стадии происходило восстановление связанных ионов  $\text{Pd}^{2+}$  за счет  $\text{NABH}_4$  с образованием наночастиц от 4 до 16 нм. За счет высокой адсорбционной способности Pd-центров по отношению к алкинам, а также вследствие стерических затруднений, создаваемых полимером вблизи активных Pd-центров, гидрирование алкенов подавлялось, что объясняло высокую эффективность гибридных катализаторов. При гидрировании крупных молекул фенилацетилена высокую селективность (91.4%) показал катализатор с наименьшим количеством металла - 0.5% ( $25^\circ\text{C}$ , 1 атм., ТГФ, 3 ч), а в случае 2-бутин-1,4-диола – 1% Pd/FCN (селективность 92%) ( $25^\circ\text{C}$ , 1 атм., ТГФ, 20 мин). Было найдено, что с повышением содержания Pd возрастала агрегация частиц, снижалось

количество доступных для адсорбции активных Pd-центров. Как следствие, снижалась активность и селективность катализатора.

В качестве восстановителя можно использовать не только газообразный водород, но и такие агенты, как  $\text{NaBH}_4$  [45],  $i\text{-PrOH}$  [73],  $t\text{-BuOH}$  [74],  $\text{HCl}$  [67],  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [75].

Так, комплекс  $\text{PdCl}_2$  с 1,1'-бис(дифенилфосфино)-ферроценом (dppf) стереоселективно гидрировал ароматические ацетилены в присутствии  $\text{HSiEt}_3$  в качестве источника водорода [67]. Было найдено, что в присутствии  $\text{CuSO}_4$  в качестве промотора в смеси толуол-вода (10:1) в качестве основных продуктов образуются преимущественно *транс*-алкены, а в смеси хлористый метилен-вода (10:1) - только *цис*-алкены с выходом до 85% (25°C, 1 атм.).

Механизм стереоселективного гидрирования представлен на схеме 2.17. На первой стадии протекает восстановление  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  до  $\text{Pd}(0)$  в присутствии dppf и  $\text{HSiEt}_3$ . К тройной связи алкина присоединяется гидрид  $\text{H-Pd}(0)\text{-Cl}$ . После добавления  $\text{HSiEt}_3$  происходит замещение хлоридной группы на гидрид с образованием побочного  $\text{ClSiEt}_3$ . На последней стадии регенирируется  $\text{Pd}(0)$  и образуется *цис*-алкен, который в присутствии  $\text{CuSO}_4$  может быть преобразован в *транс*-алкен.

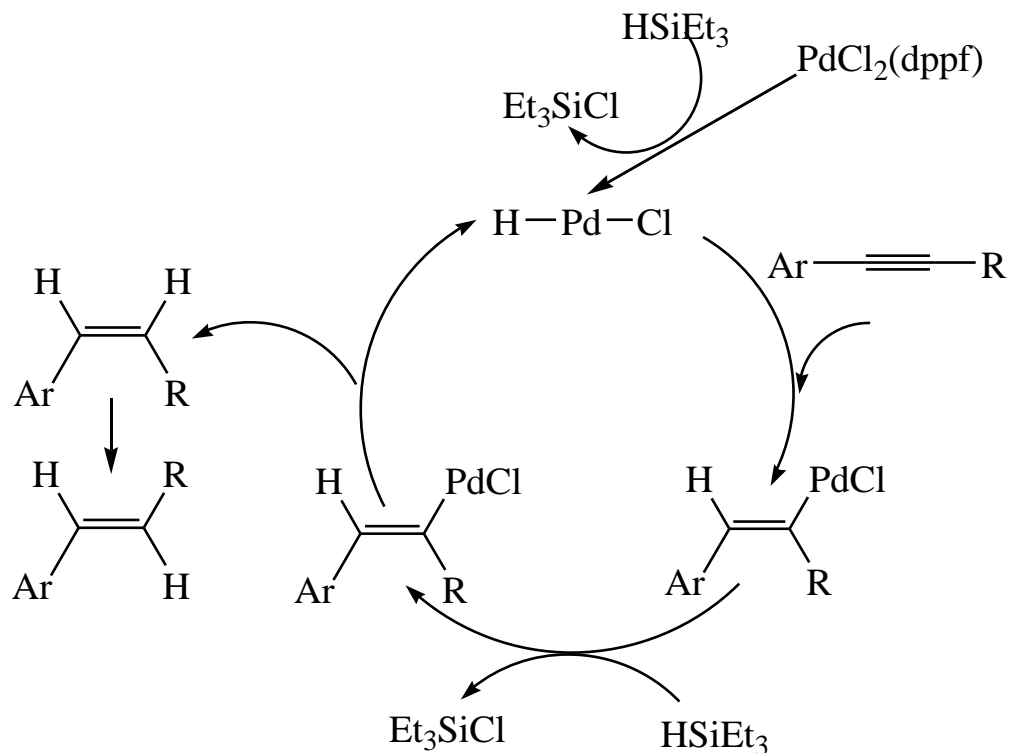


Схема 2.17. Механизм стереоселективного гидрирования.

Было найдено, что наличие электроноакцепторной группы ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOEt}$ ) в *para*-положении к  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи немного снижало селективность по сравнению с индуктивным ( $\text{Me-}$ ) и мезомерными ( $\text{MeO-}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F-}$ ) донорами. В зависимости от положения заместителя в

ароматическом ядре скорость восстановления  $C\equiv C$  связи падала в следующем порядке: *мета*- > *орто*- > *пара*-.

Полученный гидридный комплекс LCuH гидрирует алкины аналогично комплексу PdCl<sub>2</sub> с 1,1'-бис(дифенилфосфино)-ферроценом (dppf) (схема 2.18) [74].

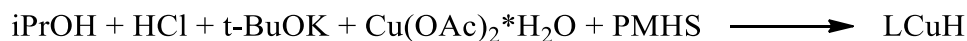


Схема 2.18. Схема синтеза Cu-комплекса (PMHS - полиметилгидроксилосан, L - лиганд).

Основными продуктами в гидрировании замещенных 3-фенил-пропин-1-олов (*p*-CF<sub>3</sub>, *p*-Br, *p*-Cl), бифенилацетиленов (*n*-, *o*-NH<sub>2</sub>, *p*-OH) являлись соответствующие *цис*-алкены (25-80°C, толуол, 4-25 ч). В качестве источника водорода авторы применяли *t*-BuOH, а в качестве восстанавливающего агента - (EtO)<sub>3</sub>SiH. Было найдено, что алкины, сопряженные с одной фенильной группой гидрировались намного быстрее, чем субстраты, сопряженные с двумя Ph-группами. Для субстратов, имеющих NH<sub>2</sub>- и OH-группы, для полного протекания реакции требовалась более высокая температура - соответственно, 50 и 80°C. Низкая реакционная способность этих субстратов, по-видимому, связана с координацией по ионам меди и, как следствие, дезактивацией катализатора.

Комплекс на основе никеля NiCl<sub>2</sub> (dppp) (dppp – 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) гидрирует замещенные бифенилацетилены (80°C, CH<sub>3</sub>COOH, 1-4 ч) по механизму, аналогичному для Pd и Cu (схеме 2.17) [75]. В качестве источника водорода использовалась уксусная кислота, в то время как восстанавливающий агент H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> способствовал изомеризации *Z*-алкена в *E*-алкен. Таким образом, можно было получить селективность по *E*-алкенам до 100%.

Водород, образующийся при взаимодействии NaBH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COOH в присутствии каталитических количеств Pd/C (5%) восстанавливает такие субстраты, как октин-1, октин-4, фенилацетилен, бифенилацетилен, сопряженный фенилпропин, сразу до соответствующих насыщенных ароматических соединений и алканов (25°C, 15 мин) [45]. Аналогично вел себя и катализатор на основе наночастиц рутения, нанесенных на магнитные наночастицы NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в гидрировании фенилацетиленов, замещенных в *пара*-положении группами F-, Cl-, MeO-, а также октина-1 в условиях микроволнового излучения (25°C, 18 ч) [73]. В качестве источника водорода в обоих случаях использовался *i*PrOH.

### 2.3. Гидрирование сопряженных диенов

Селективное гидрирование диенов до моноенов является предметом не только академического интереса, но и промышленного применения, поскольку диены, содержащиеся в



легких углеводородных фракциях, отравляют катализаторы полимеризации, легко окисляются на воздухе и полимеризуются сами [76].

Гидрирование сопряженных диенов, как правило, протекает легче, нежели алкенов как вследствие повышенной электронной плотности, распределенной между двумя С=С связями, так и увеличенной за счет сопряжения площади адсорбции [77-79]. Адсорбция диенов может происходить как по одной, так и по двум С=С связям одновременно. *Моно-π*-адсорбция приводит, как правило, к образованию продукта 1,2-присоединения, если при этом не происходит переадсорбции интермедиатов. В случае *бис-π*-адсорбции за счет изомеризации промежуточного π-аллильного интермедиата, возможно образование продуктов как 1,2-, так и 1,4- присоединения (схема 2.19). Следует отметить, что распределение продуктов гидрирования сопряженных диенов, а также доля *цис*- и *транс*-изомеров среди них зависит от термодинамической стабильности одновременно промежуточных и конечных соединений, наличия заместителей при С=С связях, конфигурации С=С связей у металлоцентров, а также электронных свойств металла и подложки/лиганда в случае гомогенных катализаторов [79].

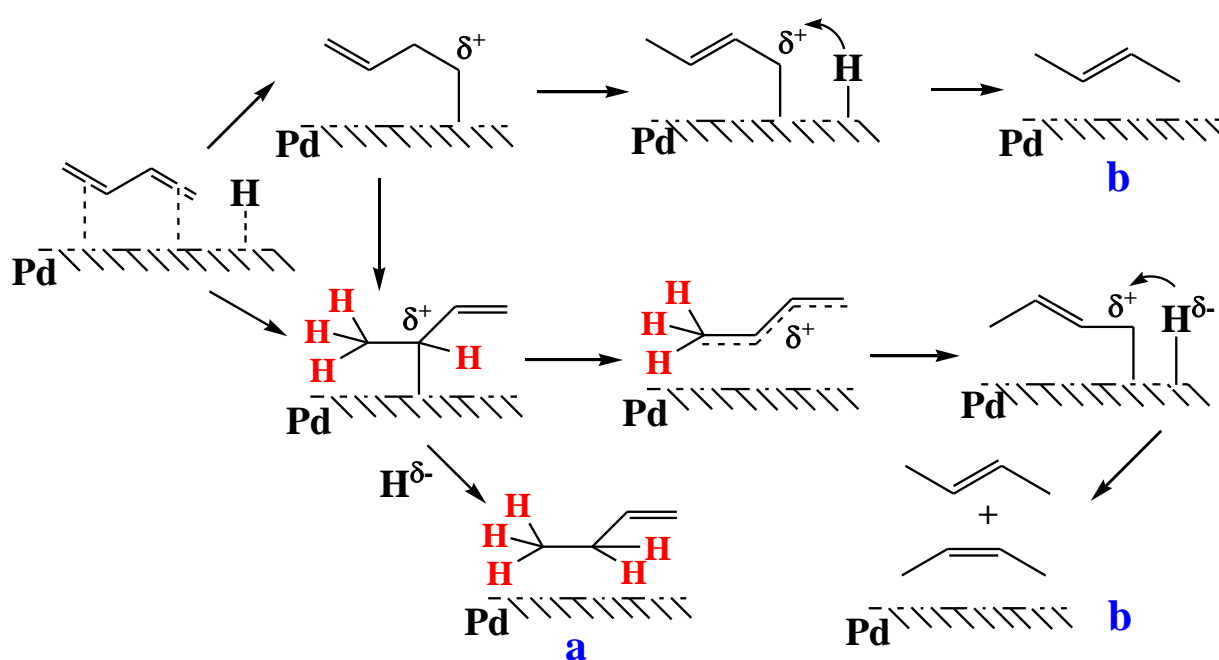


Схема 2.19. Гидрирование 1,3-бутадиена (а – 1,2-присоединение водорода, б – 1,4 присоединение водорода).

В гетерогенном гидрировании диенов используют обычно катализаторы на основе благородных металлов, нанесенных на неорганические подложки: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80], SiO<sub>2</sub> [81], С [79, 82]. Также известно использование оксидов металлов II-IV групп: CdO [83], MgO, ZrO<sub>2</sub>, [84], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [77].

Наиболее селективными катализаторами, дающими высокую долю продуктов 1,4-присоединения, являются катализаторы на основе Pd [85-87]. Rh, Ru и Pt катализаторы являются менее селективными; для них характерна повышенная доля алканов среди продуктов. Наименьшей селективностью в гидрировании сопряженных диенов отличаются Ir- и Os-катализаторы [88]. Следует отметить, что для Pd-катализаторов с увеличением дисперсности характерно уменьшение доли продуктов 1,4-присоединения и увеличение доли продукта 1,2-присоединения и алкана в случае линейных диенов [89]. Данное явление можно объяснить возрастанием нескомпенсированного частично-положительного заряда на поверхности наночастиц с уменьшением их размера (повышение доли алкана, изомеризация  $\pi$ -аллильного катиона не успевает завершиться – кинетический фактор), к также уменьшением количества участков, подходящих для *бис*- $\pi$ -адсорбции. Обратная тенденция наблюдается в случае циклических диенов. Увеличение доли продукта 1,4-присоединения связано в данном случае, по-видимому, с более высокой симметрией циклического субстрата, а также наличием «заместителей» с обоих концов C=C связи, препятствующих повторной адсорбции образующегося циклоалкена.

Для основных оксидов (CdO, MgO, ZnO) характерно преимущественное образование *цис*-продуктов 1,4-присоединения [83]. Так, для CdO доля последних составляет 57% для 1,3-бутадиена и 54% для 1,3-пентадиена. При увеличении времени реакции и небольшом избытке водорода происходила изомеризация с образованием терминального алкена. Изопрен в данных условиях не гидрировался, что объяснялось стерическими затруднениями со стороны метильной группы при C=C связи.

Амфотерные оксиды, в отличие от основных, способствовали преимущественному образованию *транс*-изомеров. Так, селективность по *транс*-2-бутену в гидрировании 1,3-бутадиена составляла 80-84% в ряду  $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2$  (25°C, 1 атм) [84]. При гидрировании замещенного 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена) в качестве основного продукта был получен 2-метил-2-бутен. Как и в случае гидрирования 1,3-бутадиена, селективность по нему падала в ряду  $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2$  (от 92% до 62%). При использовании в качестве дополнительного источника водорода 1,3-циклогексадиена усиливалась тенденция к 1,2-присоединению для  $\text{ZrO}_2$  за счет формирования  $\pi$ -аллильного карбаниона в качестве промежуточного соединения. Высокую избирательность к *транс*-изомеру в гидрировании 1,3-бутадиена проявил и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -катализатор в закрытом рециркуляционном реакторе (100°C, 2-7 ч) [90].

В отличие от монометаллических катализаторов  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  биметаллические системы  $\text{Ni-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  проявляли значительно большую активность в гидрировании 1,3-бутадиена в проточном реакторе (25°C, 30-150 мин) [91]. С увеличением соотношения, а также

времени реакции возрастала алкана. Среди всех катализаторов наиболее селективным по отношению к бутену-1 оказался Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что можно объяснить адсорбционными свойствами Pt-центров. Аналогичные результаты наблюдались при гидрировании 1,3-бутадиена на Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в проточном реакторе (80°C, 1 атм.) [92], а также при легировании Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора такими 3d-металлами, как Cu, Ni, Co [93]. Активность катализаторов увеличивалась в ряду PtCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < PtNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < PtCo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако в качестве основного продукта был получен бутан. Низкая активность и селективность PtCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с нелигированным Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> объяснялась дезактивацией Pt-активных центров наночастицами меди, а также образованием связей Pt-Cu.

В отличие от биметаллического Ni-Pt-катализатора система Pd-Ni избирательно гидрировала данный субстрат до бутена-1 (до 80% при 100% конверсии) в проточном реакторе (30-100°C, 2 ч). Активность и селективность этой системы значительно превышали таковые для монометаллических Pd- и Ni-катализаторов [94]. Селективность по бутену-1 в зависимости от типа используемой подложки:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>, что, по-видимому, связано с различной силой взаимодействия металл-подложка, кислородных дефектов подложки, а также влиянием геометрических и электронных эффектов.

Использование скелетного Co-катализатора, образованного путем выщелачивания сплава Co-Al при 15°C, в гидрировании изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3 способствует образованию термодинамически менее стабильных алкенов с терминальной C=C связью с количественным выходом [95]. Аналогичную селективность катализатор проявлял и в гидрировании стереоизомеров 1,3-пентадиена. В качестве основного продукта был получен пентен-1 (79%), а выход пентенов-2 составил 16% для *транс*-изомера и 2% для *цис*-изомера, соответственно. При этом наличие или отсутствие заместителей при C=C связях практически не влияло на скорость реакции.

Селективность гидрирования изопрена Pt, Pd и Ni Ренея (25°C, 1 атм., этанол) падала в ряду: Pd > Ni-Ренея > Pt, а в гидрировании стерически затрудненного 2,5-диметил-2,4-гексадиена при использовании катализатора Ni-Ренея селективность по моноенам достигала 99%, а выход продукта, полученного путем 1,2-присоединения водорода, составлял до 86% [96, 97].

Катализатор 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, напротив, селективно гидрировал 1,3-пентадиен до *транс*-2-пентена, независимо от геометрии исходного субстрата (40°C, 300 см<sup>3</sup>/мин H<sub>2</sub>, 30 мин, гексан) [98]. Аналогичную селективность проявили катализаторы на основе родия, гомогенный Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> и гетерогенный Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (60-80°C, 1 атм., толуол) [99]. Оба катализатора оказались стереоспецифичными в гидрировании *транс*-1,3-пентадиена,

восстанавливая именно терминальную С=С связь сопряженного диена, с образованием, соответственно, 83% и 73% *транс*-2-пентена.

Добавление СО приводило к ингибированию реакции. При частичном замещении лиганда СО на PPh<sub>3</sub> активность гомогенного катализатора значительно снижалась без изменения селективности. Активность же гетерогенного катализатора Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наоборот, увеличивалась. Аналогичные результаты были получены и с использованием Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> и Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов [100].

Дальнейшее увеличение пространственных затруднений при С=С связях способствует преимущественному 1,2-присоединению водорода. Так, в 2,5-диметил-2,4-гексадиене π-аллильный интермедиат, необходимый для 1,4-присоединения не мог образоваться из-за дополнительных алкильных групп при С=С связях, поэтому гидрирование данного субстрата Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекало именно как 1,2-присоединение (40°C, 1 атм., гептен-1) [101].

Гидрирование циклопентадиена над Ni-Ренея протекало количественно с образованием циклопентана как основного продукта (25°C, 1 атм., этанол). Однако добавление метиламина к реакционной смеси способствовало уже селективному гидрированию за счет снижения скорости дальнейшего превращения циклопентена и передачи электронной плотности с лиганда на Ni [102].

В отличие от него катализаторы Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180-210°C, 1 атм.) [103], PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30-50°C, 0.5-1 атм., 0.3-1 ч<sup>-1</sup>) [104] напротив, гидрировали циклопентадиен до циклопентена.

В [105] исследовали влияние добавок тяжелых металлов на активность и селективность катализатора 2% Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было обнаружено, что добавка бария (соотношение Pd:Ba = 3:1) практически не влияла ни на скорость, ни на селективность гидрирования циклопентадиена (30°C, этанол), в то время как Pb снижал скорость гидрирования диена до моноена в 1.5 раза за счет дезактивации Pd-активных центров.

Как и в случае гидрирования 1,3-бутадиена [91], биметаллический катализатор Ni-Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидрировал 1,3-циклогексадиен исключительно до насыщенного алкана в проточном реакторе (25°C, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>:He = 1:4:5, 4 кПа), что было связано с увеличением адсорбционных свойств поверхности катализатора, в то время как при использовании монометаллических Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве основного продукта был получен циклогексен [106].

При гидрировании 1,3-циклооктадиена высокую селективность проявили Pd-катализаторы, такие как Pd/C [107], Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их аналоги, легированные Ag (20°C, 1 атм., изооктан) [108], что можно объяснить низкой скоростью гидрирования циклооктена из-за трансаннулярных взаимодействий в присутствии циклооктана. Так, образом селективное гидрирование 1,5-циклооктадиена протекало в присутствии такой легирующей добавки, как

алкилдиамины  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  ( $n = 2-6$ ), на катализаторе 5% Pd/C ( $140^\circ C$ , диамин, 2 ч) (рис. 25) [107]. Образование цикла из диамина (схема 2.20) может быть объяснено Pd-катализируемым образованием аллиламина. Таким образом, именно C3-диамин может образовывать устойчивый шестичленный цикл, и потому реакция в его присутствии протекает наиболее эффективно (конверсия 71%, селективность 85%). Линейные моноамины, такие как n-гексиламин, не могут давать такие интермедиаты, поэтому реакция в их присутствии идет неселективно. А вот с изначально циклическими диаминами (2-этилгексагидропиримидин) реакция протекала селективно, причем, если дополнительный лиганд содержал заместители (в т.ч. дейтерий) при азотах, то эти "заместители" переходили потом на образующийся алкен.

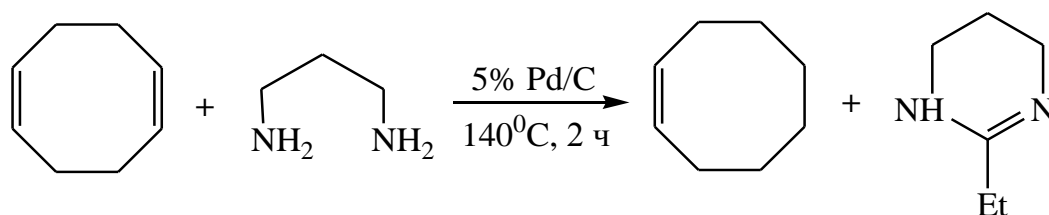


Схема 2.20. Гидрирование 1,5-циклооктадиена в присутствии 1,3-диаминпропана.

При гидрировании замещенных бутадиенов на селективность влияют также электронные свойства заместителей и их размер. Так, в гидрировании 1,3-бутадиен-2,3-дикарбонитрила на Pd/C ( $25^\circ C$ , 1 атм., ТГФ) в качестве основных продуктов были получены *цис*- и *транс*-2-бутен-2,3-дикарбонитрилы, что связано с особенностями стабилизации промежуточного  $\pi$ -аллильного интермедиата (схема 2.21) [109].

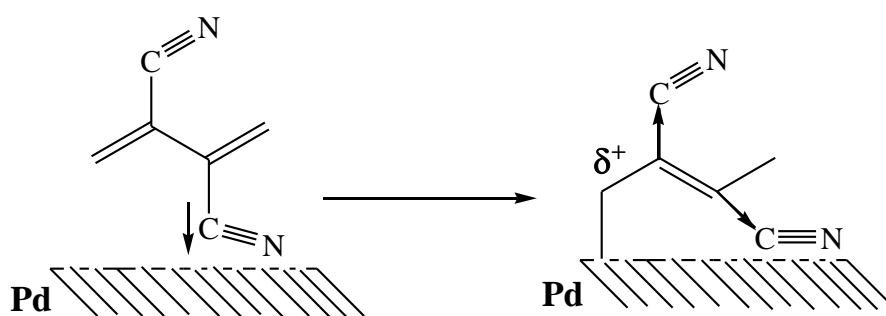


Схема 2.21. Образование  $\pi$ -аллильного интермедиата в гидрировании 1,3-бутадиен-2,3-дикарбонитрила.

В гидрировании 1-метокси-1,3-бутадиена, содержащего донорный заместитель, напротив, наблюдалась преимущественное образование продукта 1,2-присоединения (1-метокси-3-бутена) ( $30^\circ C$ , 3.6 атм) (схема 2.22) [110]. Доля его уменьшалась в ряду при использовании следующих катализаторов: Pd-CaCO<sub>3</sub> (катализатор Линдлара - 70%) > NiB<sub>2</sub> (51%) > Pt (катализатор Адамса - 30%) > Ni-Ra (28%). При этом для последнего было

характерно образование смеси изомеров *транс*-1-метокси-бутена-1, *транс*-1-метокси-бутена-2 и 1-метокси-бутена-3 приблизительно в равных количествах.

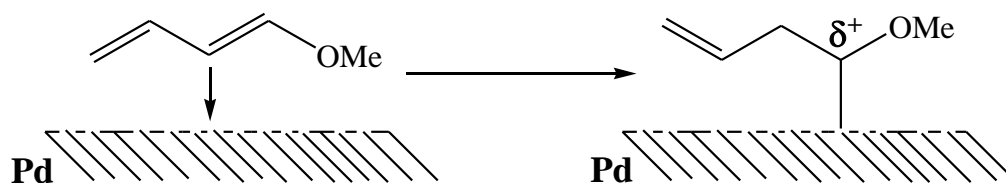


Схема 2.22. Стабилизация  $\pi$ -аллильного интермедиата в гидрировании 1-метокси-1,3-бутадиена.

В гомогенном гидрировании сопряженных диенов наиболее распространенными катализаторами являются комплексы таких металлов, как Ru [111], Rh [112], Zr [113], Os [114], Cr [115], Co [116, 117], Mo [118], Pd [119], Pt [120], Fe [121], Ni [122], Ir [123], Cu [124].

Как и в гетерогенном гидрировании, в присутствии металлокомплексных катализаторов может протекать как 1,2-, так и 1,4-присоединение водорода. Существенно большую роль начинает играть наличие заместителей при C=C связях в субстратах и стерически затрудненных лигандов в координационной сфере металла. Координация обеих двойных связей по одному металлоцентру способствует закреплению «цисоидной» конформации диена и приводит, таким образом, к преимущественному образованию *цис*-изомеров. Так, комплекс  $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ , который активировался в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\text{PhBr}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) (схема 2.23), способствовал каталитическому 1,2-присоединению с образованием терминального алкена ( $25^\circ\text{C}$ , 1 атм.,  $\text{PhBr}$ , 30-90 мин) [116]. Присоединение водорода происходило в два этапа:

- 1) гетеролитический разрыв связей H-H в присутствии Co; присоединение  $\text{H}^{\sigma+}$  к координированному диену с образованием наиболее стабильного  $\pi$ -аллильного карбокатиона; образование связи Co-H с  $\text{H}^{\sigma-}$  (гидридный комплекс);
- 2) присоединение  $\text{H}^{\sigma-}$  к  $\pi$ -аллильному интермедиату и выход образовавшегося алкена из координационной сферы металла.

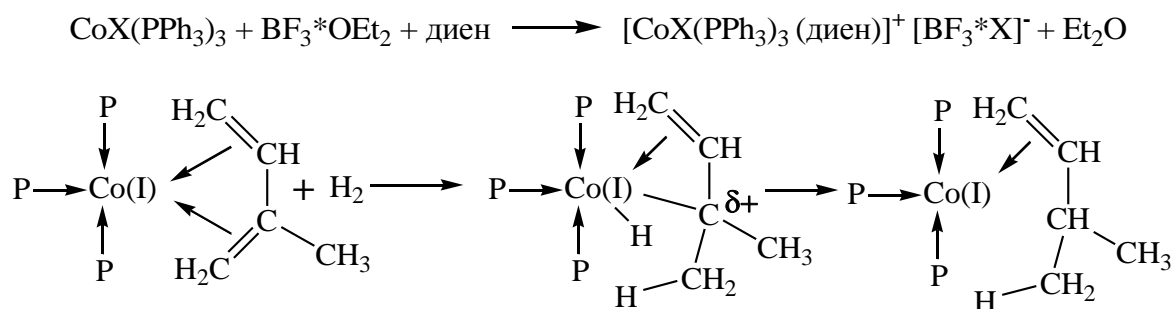


Схема 2.23. Схема гидрирования диена с первоначальной активацией комплекса и последующим 1,2-присоединением водорода, где X – Cl, Br, I, P - трифенилфосфин.

Следует отметить, что высокая селективность по продуктам 1,2-присоединения при использовании катализатора  $\text{HCo}(\text{PPh}_3)_3$  достигалась лишь в случае замещенных диенов, таких как изопрена (86%) и 1,3-пентадиена (56%). При этом гидрированию подвергалась, как правило, стерически затрудненная  $\text{C}=\text{C}$  связь, содержащая метильную группу в качестве заместителя, что можно объяснить образованием более стабильного карбокатиона в процессе реакции. Для незамещенных и циклических диенов была характерна изомеризация, приводящая к преимущественному образованию продуктов 1,4-присоединения. Также изомеризации подвергались субстраты, содержащие изначально несопряженные  $\text{C}-\text{C}$  связи (1,4-пентадиен, 1,5-циклооктадиен). Скорость гидрирования снижалась при увеличении размера субстрата и изменялась в следующем порядке: 2-метил-1,3-бутадиен > 1,3-пентадиен > 1,3-гексадиен > 1,3-бутадиен > 1,4-пентадиен > 1,3-циклооктадиен > 1,5-циклооктадиен. В случае 1,3-пентадиена *транс*-изомер гидрировался быстрее вследствие более свободной, стерически менее затрудненной геометрии, что облегчало его координацию по атому  $\text{Co}$  (концевая метильная группа вне координационной сферы, схема 2.23). Соотношение скоростей гидрирования *цис*- и *транс*-измеров 1,3-пентадиена составляло 64/37.

Аналогичную избирательность в гидрировании 1,3-бутадиена проявил и комплекс  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{PPh}_3)_2\text{Pd}$  (25°C, 1 атм.,  $\text{PhCN}/$  толуол/ диглим/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [119], однако при использовании в качестве растворителя  $\text{CH}_3\text{COOH}$  реакция шла по 1,4-присоединению; основными продуктами являлись *цис*-бутен-2 (23%) и *транс*-бутен-2 (68%) (схема 2.24). Подобное изменение селективности связано, по-видимому, с кислотнo-катализируемой изомеризацией  $\text{C}=\text{C}$  связи, приводящей к образованию термодинамически более стабильного интернального алкена. Увеличение длины углеродной цепи (1,3-пентадиен) и наличие заместителя при  $\text{C}=\text{C}$  связи (изопрен) способствовали протеканию 1,4-присоединения водорода без добавления кислоты. Сопряженный 1,3-циклогексадиен количественно гидрировался до циклогексена (99%) в отличие от несопряженного 1,4-аналога.

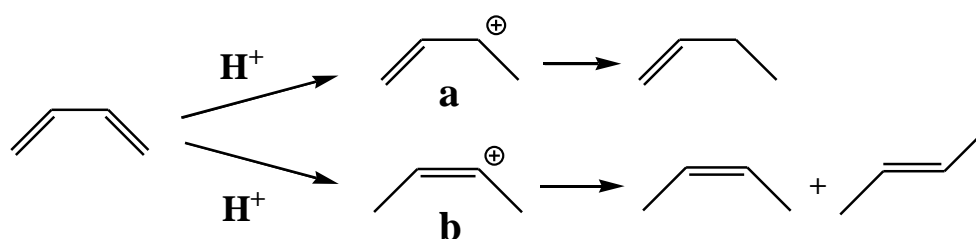


Схема 2.24. Образование бутена-1 из более устойчивого  $\pi$ -аллильного карбокатиона (a) и *цис*- и *транс*-бутенов-2 из менее устойчивого  $\pi$ -аллильного карбокатиона (b).

Хромит меди  $\text{Cu}-\text{CrO}$ , полученный путем восстановления растворов нитратов меди и хрома в присутствии водного раствора аммиака, селективно гидрировал алифатические диены

в проточном реакторе (40°C, 1 атм.) [124]. Основными продуктами в гидрировании *транс*-1,3-пентадиена были пентен-1 (50%) и продукт конформационной изомеризации субстрата – *цис*-1,3-пентадиен (25%). В случае *цис*-субстрата доля конформационной изомеризации превышала 50% (образование термодинамически более стабильного диена), основным продуктом реакции являлся пентен-1 (до 25%). Основным продуктом гидрирования изопрена являлся 2-метил-бутен-1, поскольку образованию других продуктов, таких как 2-метил-бутен-2 и 2-метил-бутен-3, протекающем через  $\pi$ -аллильный карбокатион, препятствовало наличие метильной группы при C=C связи (схема 2.25).

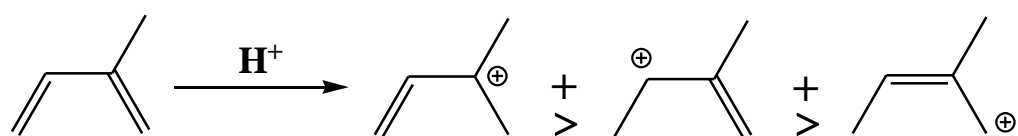


Схема 2.25. Образование  $\pi$ -аллильных карбокатионов и их термодинамическая стабильность в гидрировании изопрена.

В присутствии комплексов  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{En})]^{1-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{bpy})]^{1-}$  протекало исключительно 1,4-присоединение водорода в гидрировании таких разветвленных диенов, как изопрен, 2-метил- и 4-метил-1,3-пентадиены, 1,3-циклогексадиен (25°C, 1 атм., бензол) [125]. Для увеличения выхода были использованы межфазные переносчики  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$  и  $[\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}]\text{Cl}$ . В то же время 2,3-диметил-1,3-бутадиен, содержащий заместители при обеих C=C связях, давал терминальный алкен с выходом до 86%, что связано с очень высокой стабильностью промежуточного  $\pi$ -аллильного карбокатиона (b) за счет +M-эффекта от C=C связи и +I-эффекта метильных групп (схема 2.26).

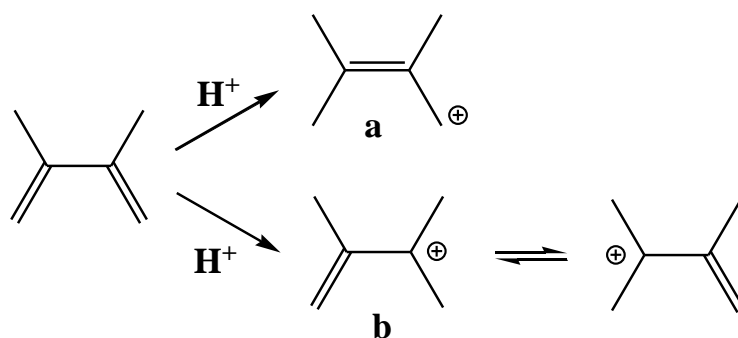


Схема 2.26. Образование  $\pi$ -аллильных карбокатионов в гидрировании изопрена 2,3-диметил-1,3-бутадиена.

Комплекс с этилендиамином проявил значительно более высокую активность и селективность по моноенам по сравнению с комплексом, содержащим бипиридин в качестве лиганда. Аналогичным поведением характеризовались комплексы Pd с ферроценильным и



сульфид-аминными лигандами (25°C, 1 атм., ацетон) [121], а также (Nap)Cr(CO)<sub>3</sub> (Nap = нафталин) (25°C, 1 атм., метилэтилкетон) [126], использование которых в гидрировании 2,3-диметил-1,3-бутадиена, мирцена, 1,3-циклогексадиена приводило к преимущественному образованию продуктов *цис*-1,4-присоединения.

Комплексы  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiOs}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9$ , способствовали селективному протеканию 1,4-присоединения в гидрировании *цис*-1,3-пентадиена (120°C, 1 атм., н-октан). Первый из них проявлял более высокую селективность и активность, а преобладающим продуктом в обоих случаях являлся *транс*-изомер 2-пентена [127].

1,3-циклооктадиен селективно гидрировался в присутствии биядерного циркониевого комплекса (2) (80°C, 40 атм., толуол) [113], который получали при взаимодействии олигомерного гидроциклопентадиенида циркония  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_n$  (1) с ( $\mu^4$ -бутадиен) цирконоценом  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{H}_5)]$  (смесь 1:1 *цис/транс*) при комнатной температуре в ТГФ (схема 2.27).

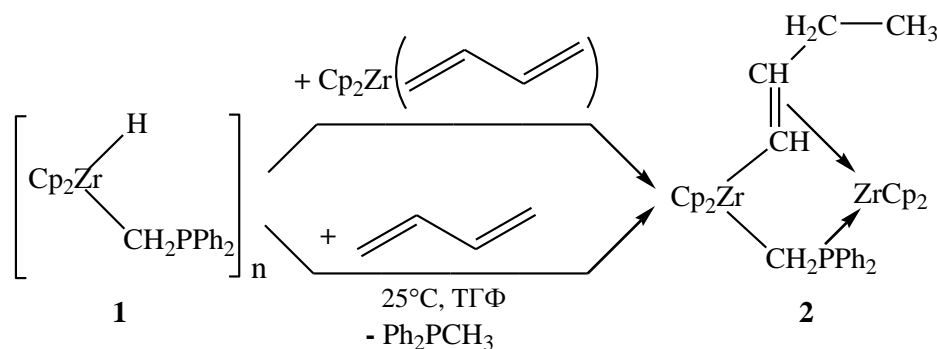


Схема 2.27. Синтез биядерного циркониевого комплекса.

Кооперативный эффект циркония (IV) и циркония (II), основанный на множественном связывании субстрата с металло-центрами, достигался при помощи связывающего лиганда  $\text{CH}_2\text{PPh}_2^-$  в предлагаемом каталитическом цикле, что объясняло исключительное образование циклооктена в результате гидрирования (схема 2.28).

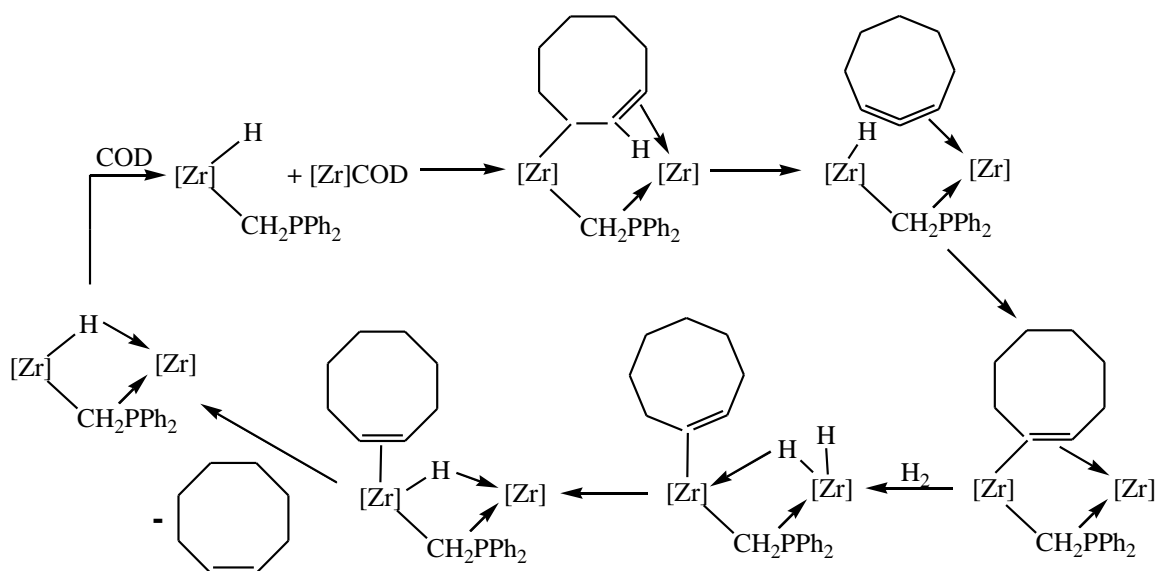


Схема 2.28. Каталитический цикл гидрирования 1,3-циклооктадиена.

Высокая селективность по моноену в гидрировании 1,3-циклооктадиена была получена также при использовании в качестве катализаторов  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$  ( $20^\circ\text{C}$ , 1 атм., ТГФ) [128]. Сопряженный 1,3-циклооктадиен гидрировался значительно легче, нежели несопряженный 1,5-циклооктадиен. На скорость изомеризации сильно влияла природа растворителя. Доля 1,3-циклооктадиена увеличивалась в ряду: ТГФ < Bu-n-OH < Me-OH < Et-OH < Pr-I-OH. Аналогично высокую селективность по моноену проявили комплексы на основе Pd:  $[(\text{Me-allyl})\text{Pd}(\text{PPh})_3\text{Cl}]$  ( $55^\circ\text{C}$ , 1 атм., N,N-диметилацетамид) [129] и  $(R,S)(\text{Cp-E-Me})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-CHMeNMe}_2\text{-2-E-Me})\text{MCl}_2$  (E – S, Se, M – Pd, Pt). Последние получали из  $(R,S)(\text{C}_5\text{H}_4\text{-E-Me})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-1-CHMeNMe}_2\text{-2-E-Me})$  (схема 2.29) [120]. Среди последних наибольший выход по моноену в гидрировании 1,3-циклогексадиене и 1,3-циклооктадиена был достигнут в присутствии Pd-комплекса, содержащего серу в качестве донорного атома (E – S и M – Pd) ( $25^\circ\text{C}$ , 1 атм., ацетон). Данный факт авторы [120] объяснили тем, что связь Pd-S в указанном комплексе слабее, чем Pt-S и Pd-Se. Как следствие, образование гидридных комплексов, необходимых для протекания гидрирования, происходило легче; в то же время сульфидный лиганд, обладающий высокой донорной способностью, быстро вытеснял образующийся алкен, характеризующийся более низкой электронной плотностью координационной сферы металла, препятствуя, таким образом, дальнейшему гидрированию целевого продукта.

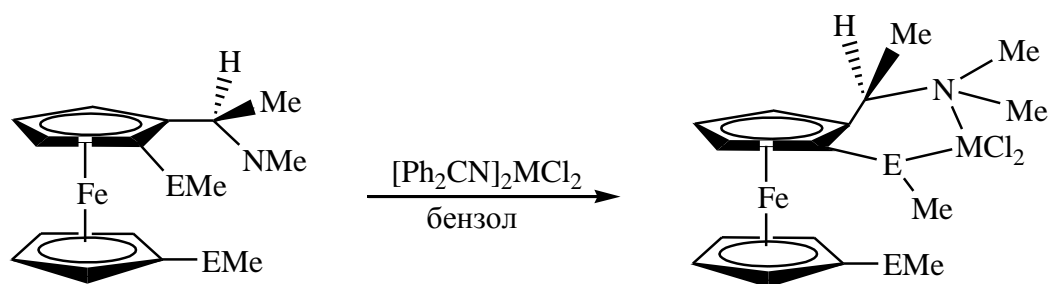


Схема 2.29. Синтез хиральных комплексов, где E – S, Se, M – Pd, Pt.

Для диенов, содержащих электрооакцепторные группы, сопряженные с одной из C=C связей, характерно, как правило, 1,2-присоединение, связанное с дестабилизацией  $\pi$ -аллильного карбокатиона, дающего 1,4-продукт. Данное явление было продемонстрировано на примере гидрирования метилсорбата и диметилмуконата (метилового эфира *транс*, *транс*-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты) (140-150°C) в присутствии комплекса  $\eta^5$ -Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> (схема 2.30) [118]. Формально получение продукта 1,4-присоединения возможно также в результате последующей изомеризации полученного алкена (продукта 1,2-присоединения), однако такое возможно лишь для метилсорбата. В случае диметилмуконата изомеризация была невозможна из-за стерических затруднений, создаваемых субстратом, а также наличием в его структуре сразу двух электрооакцепторных групп.

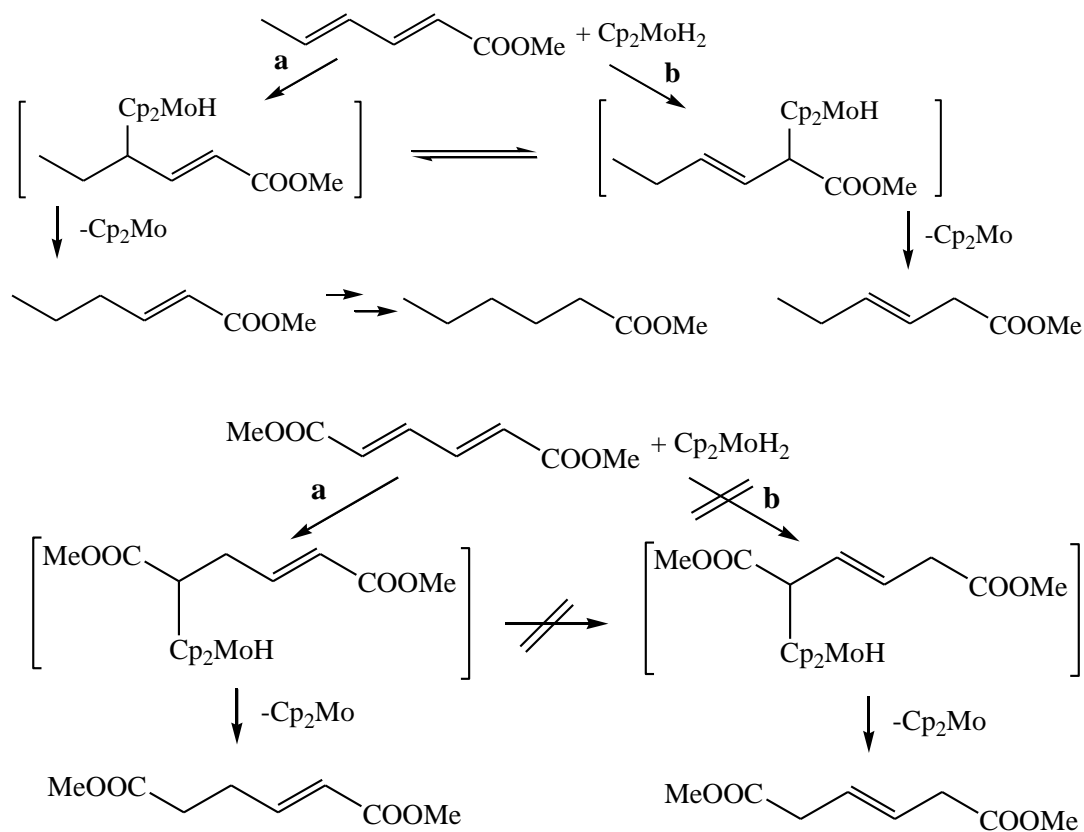


Схема 2.30. Механизм гидрирования метилсорбата и диметилмуконата в присутствии комплекса  $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> (Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>), где a - 1,2-присоединение, b – 1,4-присоединение водорода.

В качестве источника водорода можно использовать также спирты и амины [107, 130]. Так, авторы [130] проводили восстановление 1,5-циклооктадиена в присутствии *i*-PrOH в качестве источника водорода и  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  в качестве катализатора (145°C, 45 атм. CO, *i*-PrOH, 23 ч).

Восстановление протекало через изомеризацию субстрата сначала в 1,4-циклооктадиен, а затем в 1,3-диен. Ir- и Os-кластеры по сравнению с  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  способствовали большему протеканию изомеризации, чем непосредственно гидрированию субстрата. Эффективность катализаторов падала в ряду:  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} > \text{Os}_3(\text{CO})_{12} > \text{Ir}_3(\text{CO})_{12} > \text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$ .

Особым подклассом гомогенных катализаторов являются растворимые системы на основе наночастиц металлов, стабилизированных макромолекулярными лигандами (PEB, PVP [131, 132], дендримеры [133, 134]). Главной чертой данного типа катализаторов является объединение в себе основных достоинств традиционных гомогенных (высокая активность, селективность, растворимость в реакционной среде) и гетерогенных катализаторов (протекание реакции на поверхности наночастиц металлов, возможность повторного использования за счет дробного осаждения макромолекулярного лиганда).

Так, было показано, что 1,3-циклооктадиен эффективно гидрировался в циклооктен в присутствии Pd-Rh наночастиц, стабилизированных OH-терминированными PAMAM дендримерами 4-ого поколения (PAMAM-G4-OH) (20°C, 1 атм., этанол/метанол) [133, 134]. Наибольшая эффективность гидрирования достигалась при соотношении Pd/Rh ~ 1/2. Высокая активность и селективность подобных биметаллических катализаторов объяснялась не только эффективной стабилизацией наночастиц со стороны дендримеров, но также неравномерным распределением электронной плотности внутри Pd-Rh сплава [135]. Аналогично селективное гидрирование 1,3-циклооктадиена [132] и 1,3-циклопентадиена [131] было проведено и в присутствии наночастиц Pd, стабилизированных поли-N-винил-2-пирролидоном (30°C, 1 атм., метанол).

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Продукты гидрирования непредельных соединений находят широкое применение в нефтехимическом и промышленном органическом синтезе. Традиционно в промышленности используют гетерогенные катализаторы на основе платиновых металлов. Так, гидрированием фенилацетилена получают стирол, который используют в производстве полистирола, бензола - циклогексан [136], а гидрированием фенола - циклогексанол и циклогексанон, которые являются полупродуктами для синтеза капролактама и адипиновой кислоты [137]. Поскольку ацетиленовые и диеновые углеводороды отравляют катализаторы полимеризации, а также подвергаются быстрому окислению и смолообразованию, что значительно снижает качество исходного сырья, селективное гидрирование данных продуктов является одним из важных процессов нефтехимической промышленности.

Высокую активность удается достигнуть при формировании на их внутренней поверхности наноразмерных частиц металлов, характеризующихся узким распределением по размерам.

Нами был предложен подход по созданию гетерогенных катализаторов на основе наночастиц металлов, включенных в сшитые дендримерные матрицы. Инкапсулирование наночастиц металлов в дендримеры - регулярные, сферически симметричные макромолекулы - дает такие преимущества, как равномерное распределение частиц по объему носителя, узкое распределение частиц по размерам, устойчивость к вымыванию, что определяет стабильность катализатора, а также субстратную селективность за счет лигандного микроокружения каталитического центра. Были получены гетерогенные носители на основе полипропиленминных дендримеров путем их связывания между собой сшивающими агентами, такими как диизоцианаты [1, 138, 139].

Если в указанном выше исследовании в качестве дендримеров были использованы полипропиленминные PPI дендримеры, содержащие высокодонорные амино-группы, то в данной работе мы исследовали возможность такого подхода на примере другого класса дендримеров – полиамидоаминные (PAMAM). Наличие донорных кислородных и амино-групп в структуре этого дендримера обеспечивают меньшую степень связывания ионов металлов и, возможно, уменьшают донирование на образующихся наночастицах.

В данной работе мы синтезировали PAMAM дендримеры первого, второго и третьего поколений и разработали метод нанесения Pd и Rh на такие материалы. Катализаторы на основе наночастиц металлов и дендримеров были получены путем обработки последних солями металлов, таких как Pd<sup>2+</sup> и Rh<sup>3+</sup> с последующим восстановлением избытком боргидрида натрия в воде или в спирте (Схема 3.1). Активность и селективность катализаторов будут зависеть не только от структуры дендримера, но и от размера и жесткости связующего агента. Последние

во многом определяют размер полостей и пор получаемого материала, а значит размер частиц и возможные диффузионные ограничения, возникающие при проведении реакции.

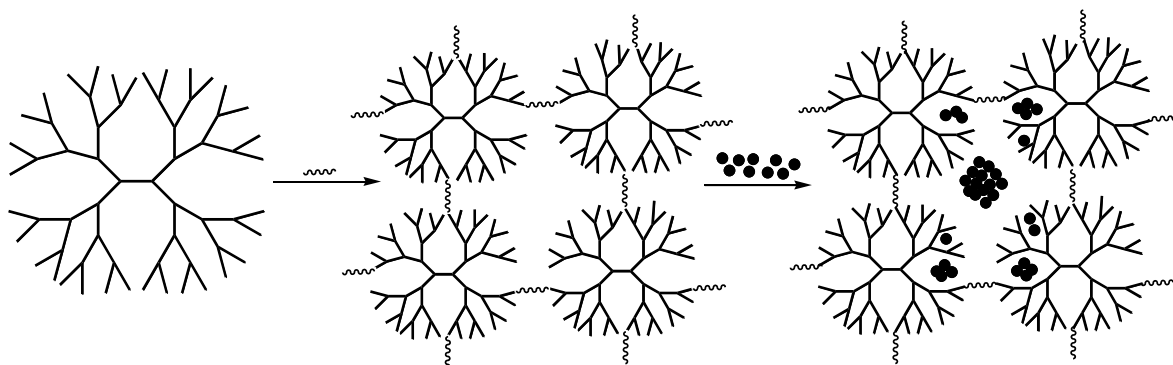


Схема 3.1. Получение наночастиц, инкапсулированных в матрицу из сшитых дендримеров.

Было исследовано гидрирование алкенов, стиролов (незамещенного, *p*-метил, *p*-*tert*-бутил), фенилацетилена, дициклопентадиена, 2,5-диметилгексадиена-2,4, 2,3-бифенилбутадиена, метилалкрилата, бензола, фенола, дигидроксибензолов (резорцина, гидрохинона, пирокатехина) на Pd- и Rh-катализаторах на основе PAMAM дендримеров.

### 3.1. Синтез дендримеров

Полиамидоаминные дендримеры с диаминоэтановым ядром были синтезированы дивергентным методом путем присоединения метилакрилата к 1,4-диаминоэтану (PAMAM) по реакции Михаэля с последующим замещением метокси-группы амино-группой 1,4-диаминоэтана [140] (Схема 3.2). Таким образом, были синтезированы PAMAM дендримеры с 0.5 по 3 поколение.

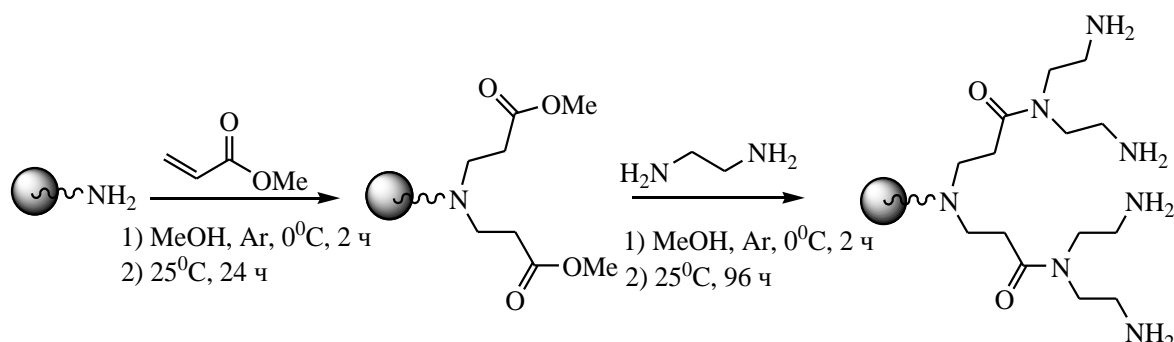


Схема 3.2. Синтез дендримеров дивергентным методом.

Полученные на каждой стадии синтеза вещества были охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и методом MALDI в режиме регистрации положительных ионов. В

масс-спектрах дендримеров присутствовали одно-, двух- и трехзарядные ионы, ассоциаты с калием и натрием, а также ионы, соответствующие дефектным структурам (рис. 4.1 - 4.8). Чистота продукта по данным ЯМР спектра определялась как отношение интегральных интенсивностей сигналов, принадлежащих концевым ветвям, к интегральной интенсивности пика, соответствующего ядру дендримера.

При взаимодействии в течение 2 часов 1,4-диаминоэтана с пятикратным избытком метилакрилата в метаноле в атмосфере аргона при 0<sup>0</sup>С и последующим перемешиванием в течение 24 часов при 25<sup>0</sup>С был получен ПАМAM(COOMe)<sub>4</sub> (Схема 3.3). Дефектными структурами являются продукты гидролиза ПАМAM(COOMe)<sub>4</sub>, а также продукты неполного присоединения метилакрилата к 1,2-диаминоэтану (рис. 4.1).

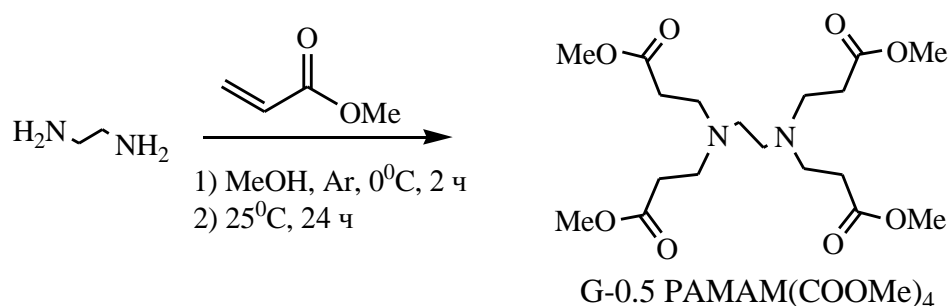


Схема 3.3. Синтез дендримера G-0.5 ПАМAM(COOMe)<sub>4</sub>.

Отношение в 1H ЯМР спектре интегральных интенсивностей сигналов при 3.56 м.д. (с, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) и 2.37 м.д. (т, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) как 12:4 подтверждало чистоту продукта.

Следует отметить, что метанол был выбран в качестве растворителя для синтеза ПАМAM(COOMe)<sub>4</sub> вследствие обратимости реакции Михаэля.

Нуклеофильное замещение MeO-группы ПАМAM(COOMe)<sub>4</sub> на NH<sub>2</sub>-группу осуществлялось при взаимодействии в течение 2 часов с пятикратным избытком 1,4-диаминоэтана в метаноле в атмосфере аргона при 0<sup>0</sup>С и последующим перемешиванием в течение 96 часов при 25<sup>0</sup>С (схема 3.4). Помимо реакции замещения может протекать и реакция циклизации с образованием продукта (1), а также реакция димеризации с образованием продукта (2) (схема 3.4, рис. 4.2).

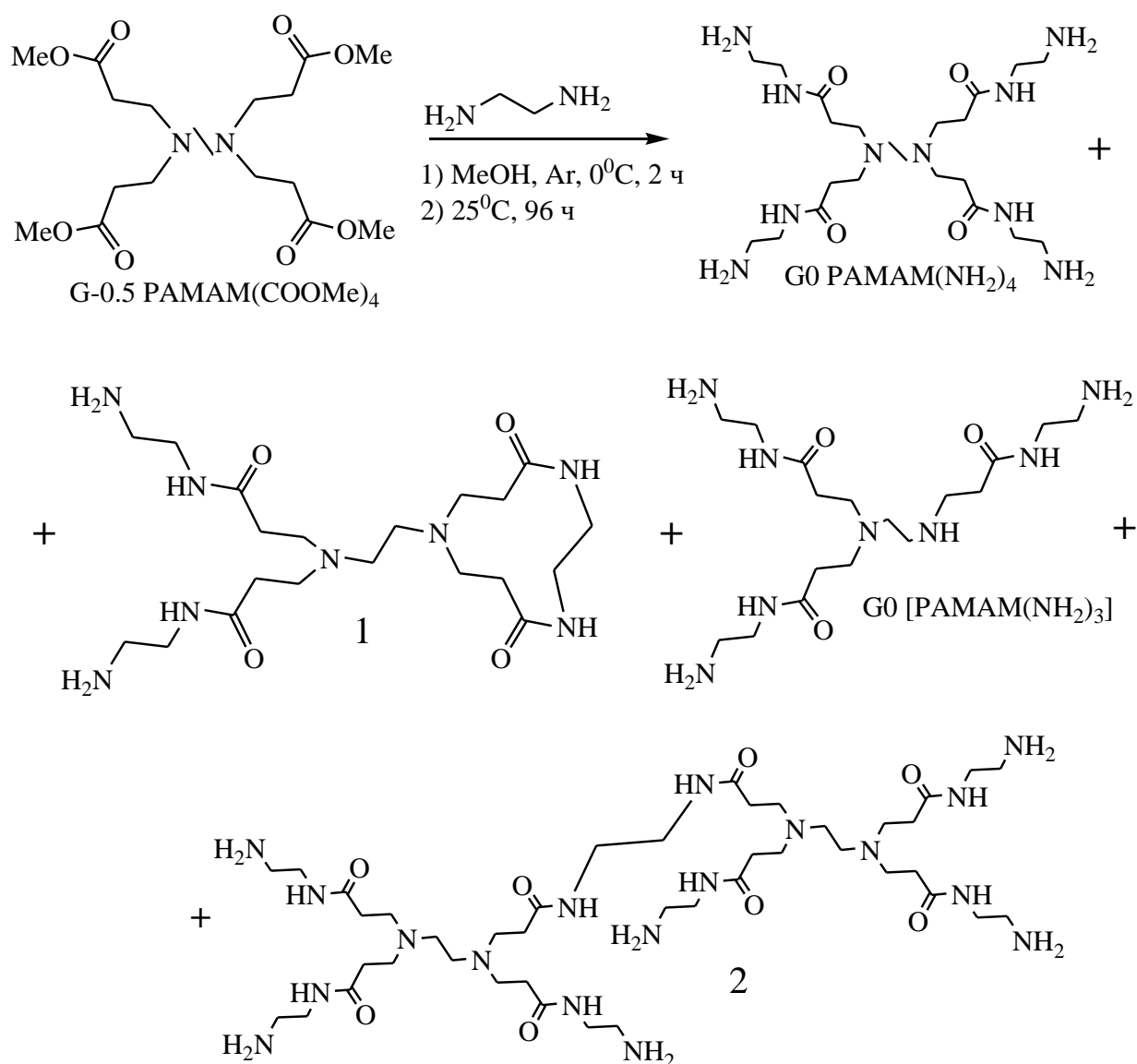


Схема 3.4. Синтез дендримера G0 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Отношение в 1H ЯМР спектре интегральных интенсивностей сигналов при 3.03 м.д. (т, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) и 2.38 м.д. (т, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) как 8:4 подтверждало чистоту продукта.

Дендример 0.5-го поколения PAMAM(COOMe)<sub>8</sub> был получен при реакции десятикратного избытка метилакрилата с PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (схема 3.5). При этом происходило исчерпывающее алкилирование полиаминов, полученных на предыдущей стадии. Именно на стадии наращивания ветвей (присоединение по Михаэлю метилакрилата к аминогруппам) при полном протекании реакции возможно образование дополнительных дефектов (рис. 4.3).



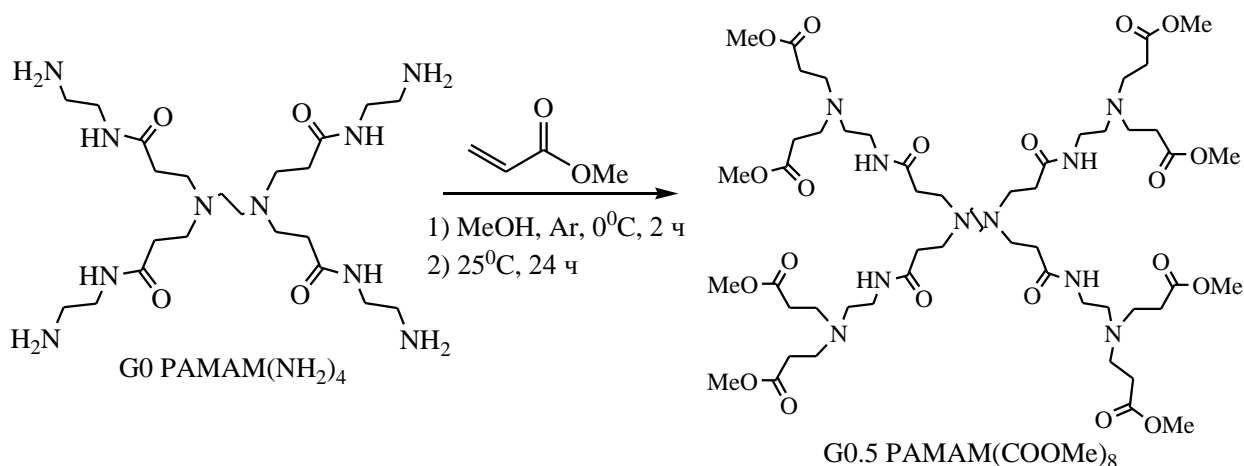


Схема 3.5. Синтез дендримера G0.5 PAMAM(COOMe)<sub>8</sub>.

Отношение в <sup>1</sup>H ЯМР спектре интегральных интенсивностей сигналов при 3.56 м.д. (с, 24H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) и 2.38 (ушир. м, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N; 16H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>; 4H NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) составляло 24:4, что подтверждало отсутствие дефектных продуктов.

Дендример PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> был получен способом, аналогичным в случае синтеза PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (схема 3.6).

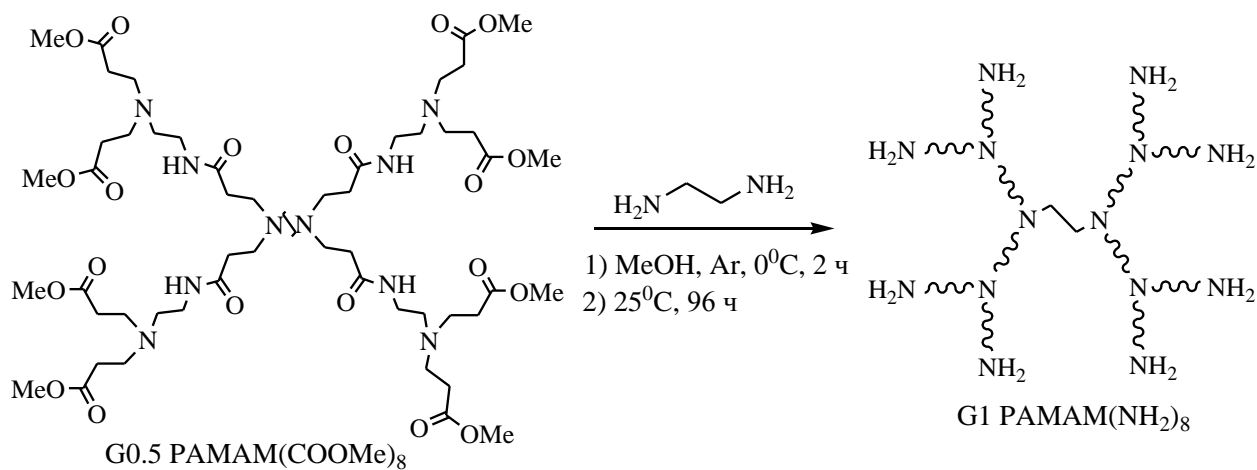


Схема 3.6. Синтез дендримера G1 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.

Отношение интегральных интенсивностей сигналов при 3.03 м.д. (NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) и 2.38 м.д. (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) составляло 15:4. Следует отметить, что в ЯМР спектрах невозможно выделить сигналы, соответствующие дефектным дендримерам (рис. 4.4). Однако, с увеличением поколения дендримера и, одновременно, роста числа дефектных структур, отношение интегральных интенсивностей протонов ядра и протонов концевых ветвей все больше будет отклоняться от идеального. А сами интегральные интенсивности будут

представлять собой усредненные значения для дендримеров всех возможных структур, присутствующих в смеси.

Дендример 1.5-го поколения PAMAM(COOMe)<sub>16</sub> был получен при реакции 25-кратного избытка метилакрилата с PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (схема 3.7). При этом происходило исчерпывающее алкилирование полиаминов, полученных на предыдущей стадии.

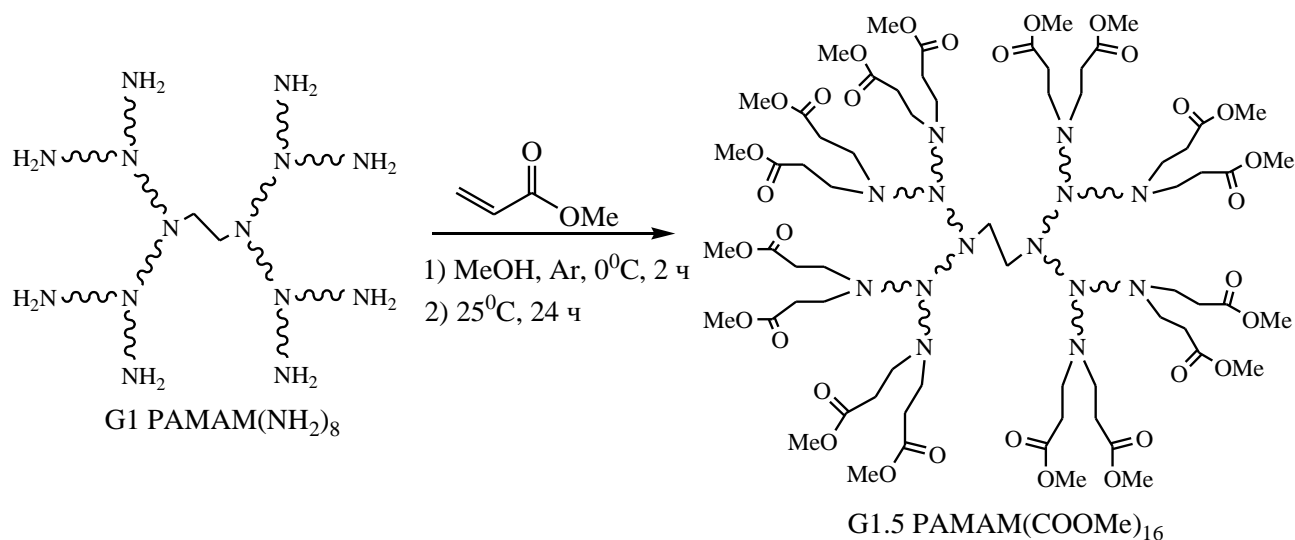


Схема 3.7. Синтез дендримера G1.5 PAMAM(COOMe)<sub>16</sub>.

Отношение в 1H ЯМР спектре интегральных интенсивностей сигналов при 3.56 м.д. (с, 46H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) и 2.38 м.д. (т, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) составляло 46:4, что подтверждало наличие дефектных структур (рис. 4.5).

Дендример PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> был получен способом, аналогичным в случае синтеза PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (схема 3.8).

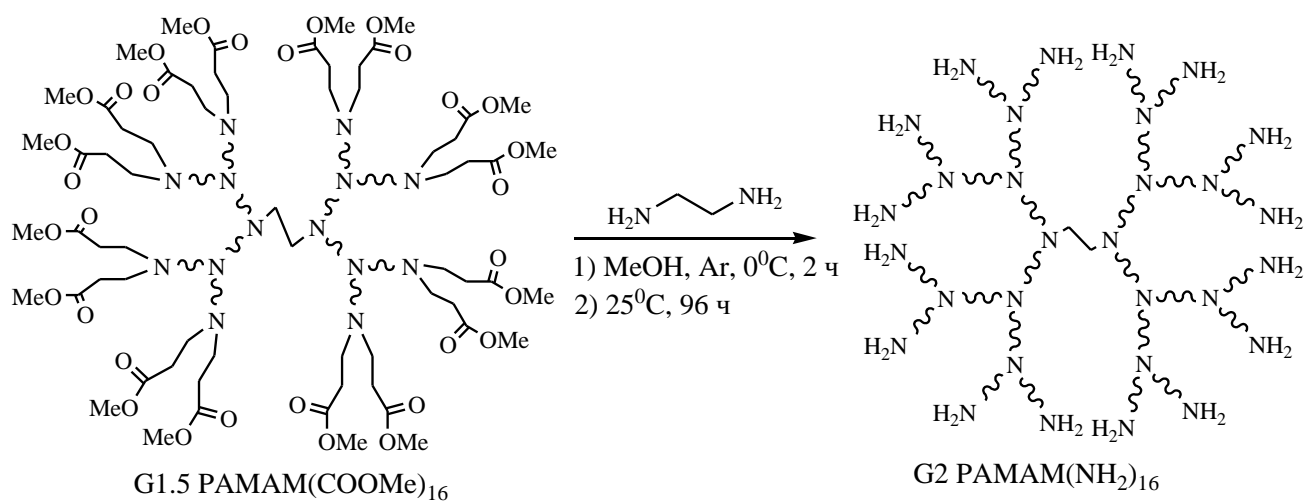


Схема 3.8. Синтез дендримера G2 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>.

Отношение интегральных интенсивностей сигналов при 2.61 (26H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) и 3,03 м.д. (4H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) и 2.45 м.д. ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) составляло 30:4, что подтверждало наличие дефектных структур (рис. 4.6).

Дендример 2.5-го поколения  $\text{PAMAM}(\text{COOMe})_{32}$  и дендример 3-его поколения  $\text{PAMAM}(\text{NH}_2)_{32}$  были получены аналогичным путем (дефектные структуры приведены на рис. 4.7 и 4.8).

Следует отметить, что с ростом поколения дендримера растет число структурных дефектов, а также увеличивается время, необходимое для полного протекания реакции. Данное явление связано с увеличением роста стерических препятствий, создаваемых ветвями друг другу, в результате чего реакции ретро-Михаэля, циклизации и димеризации становятся более выгодными [141] (схема 3.9).

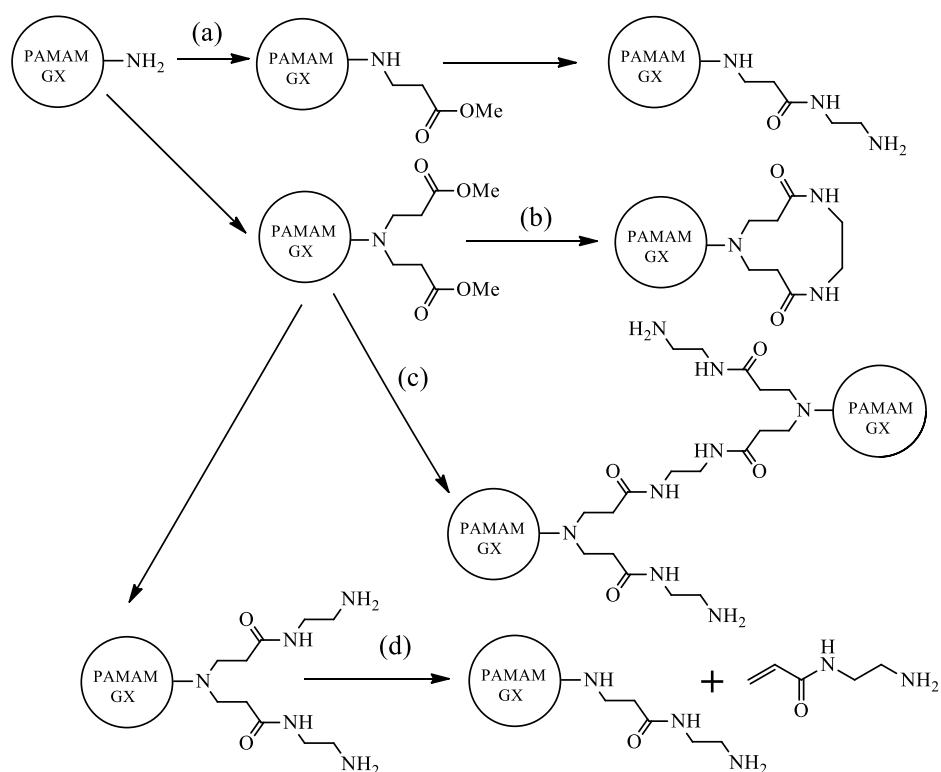


Схема 3.9. Конкурирующие реакции в синтезе ПАММ дендримеров: а) неполное алкилирование; б) внутримолекулярная циклизация; в) димеризация; г) *ретро*-реакция Михаэля.

Также увеличивается так называемая степень заселенности поверхности дендримера - отношение реального числа периферийных групп к максимально возможному для данного поколения в приближении сферы, т.к. количество поверхностных групп растет в геометрической прогрессии, а сама площадь поверхности имеет квадратичную зависимость от размера макромолекулы.

## 3.2. Синтез катализаторов

### 3.2.1. Синтез сшитых полимеров на основе дендримеров

Синтезированные полиамидаминные PAMAM-дендримеры 1-го, 2-ого и 3-го поколений (рис. 3.1) были использованы для создания полимерных сетчатых матриц (схема 3.10) как носителей наночастиц палладия и родия путем взаимодействия с бифункциональными агентами. Для регулирования степени сшивки использовались соотношения NCO/NH<sub>2</sub> = 1/1, 1/3 и 2/3. В качестве сшивающих агентов выступали конформационно гибкие (1,4-бутиледиизоцианат - OCN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NCO (BDI), 1,6-гексаметилендиизоцианат - OCN(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NCO (HMDI), 1,8-октаметилендиизоцианат - OCN(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>NCO (OMDI)) и жесткие (1,4-фенилендиизоцианат - *p*-OCN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NCO (PDI), 3,3'-диметокси-4,4'-бифенилендиизоцианат - (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)(NCO))<sub>2</sub> (DMPDI)) молекулы (рис. 3.2). Размер и жесткость таких молекул-спейсеров, а также их полярность может влиять на активность и селективность получаемых катализаторов. Код соответствующего материала обозначается далее по тексту “ядро дендримера” – “поколение” – “сшивающий агент” (отношение общего числа функциональных групп агента к общему числу аминогрупп дендримера).

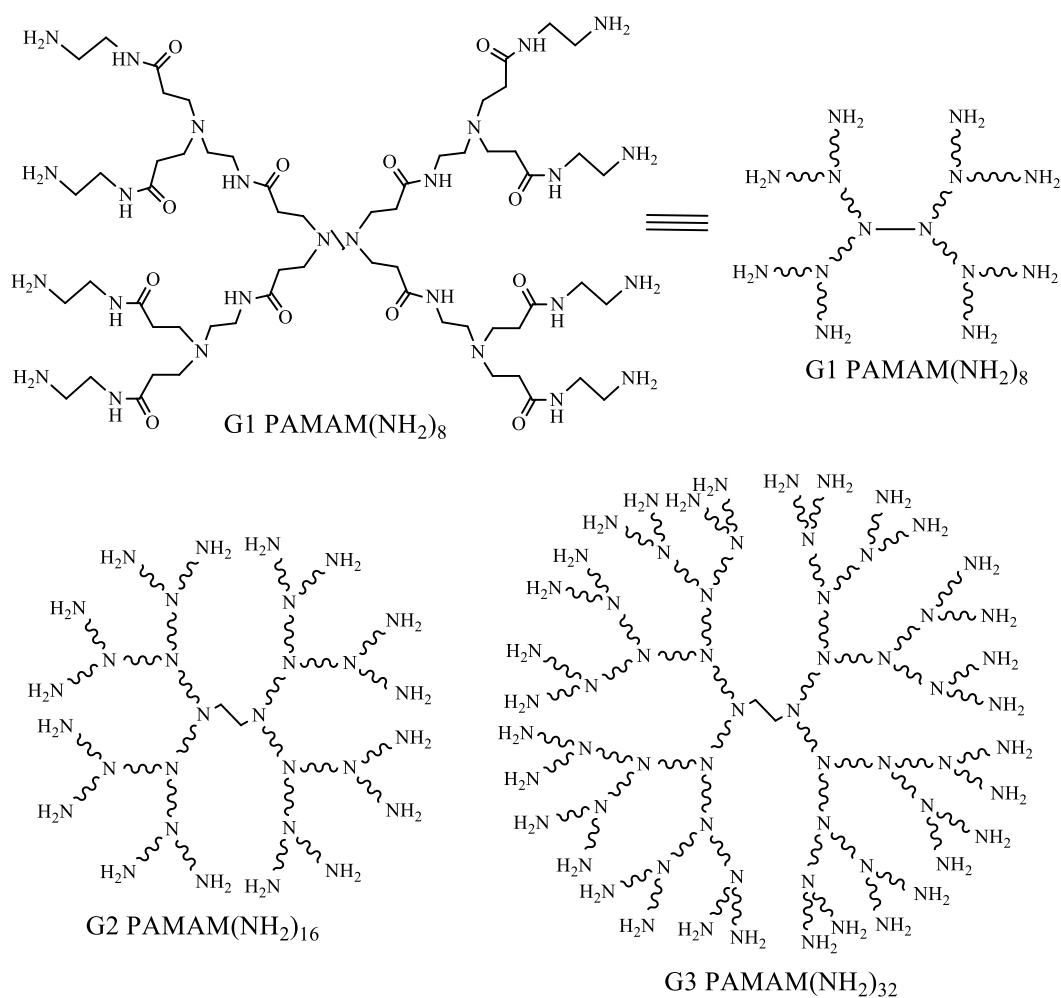


Рис. 3.1. Дендримеры, использованные в работе.

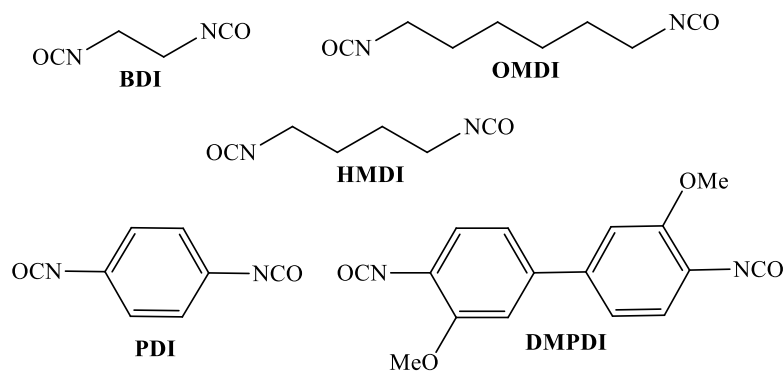


Рис. 3.2. Сшивающие агенты, использованные в работе.

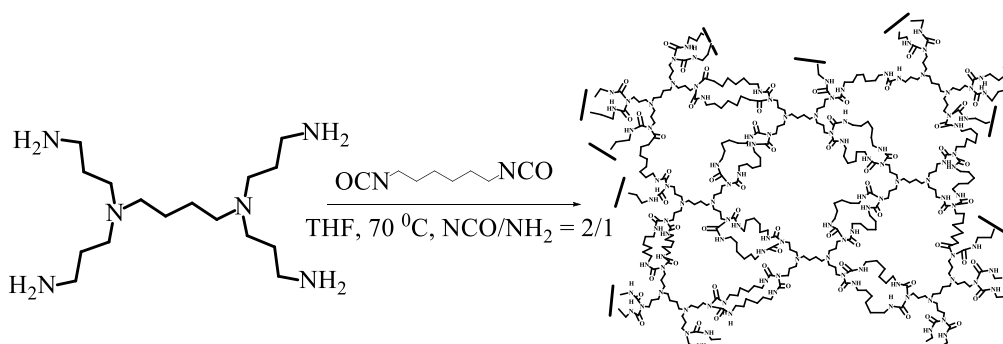


Схема 3.10. Синтез полимерных материалов на основе сшитых дендримеров на примере PPI дендримера 1ого поколения и сшивающего агента HMDI.

Выбор тетрагидрофурана в качестве растворителя обусловлен хорошей способностью к набуханию в нем образующейся полимерной матрицы.

Состав и строение материалов было подтверждено с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  (Табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Физико-химические характеристики носителей на основе дендримеров**

Дендример	РФЭС, эВ	ИК, $\text{cm}^{-1}$
<b>Конформационно гибкие сшивающие агенты</b>		
РАМАМ-G1-BDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (рыхлые комья желтого цвета)	
РАМАМ-G1-HMDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (рыхлые комья желтого цвета)	3302 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$ в $\text{NH-C(=O)}$ ); 2933 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2858 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ , $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1658 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$ в $\text{NH-C(=O)}$ ); 1552 ( $\text{N-H}_{\delta}$ , $\text{CH}_2_{\delta}$ , $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1477, 1433, 1387 ( $\text{CH}_2_{\delta}$ ); 1263, 1157, 1120, 1036 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$ в $\text{NH-C(=O)}$ )

Таблица 3.1 (продолжение)

PAMAM-G1-HMDI(1/1)	284.2, 285.2, 286.6, 287.9, 289.2 (C 1s, 67.1%); 399.4, 400.6, 401.9 (N 1s, 21.5%); 530.9, 531.9, 533.1 (O 1s, 11.4%) (порошок белого цвета)	3330 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2933 (C-H <sub>st</sub> ); 2850 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1626, 1585 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1554, 1512 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1479, 1437, 1336 (CH <sub>2δ</sub> ); 1257, 1124, 1086, 1047, 1005 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O))
PAMAM-G1-OMDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (рыхлые комья желтого цвета)	
PAMAM-G2-HMDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (вязкая масса желтого цвета)	
PAMAM-G2-HMDI(1/1)	284.6, 285.6, 286.8, 288.4 (C 1s, 65.1%); 399.5, 400.5 (N 1s, 23.0%); 531.1, 532.1, 533.6 (O 1s, 11.9%) (порошок желтоватого цвета)	3338 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2974 (C-H <sub>st</sub> ); 2837 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1637 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1587, 1568, 1537, 1518 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1469, 1367 (CH <sub>2δ</sub> ); 1057, 1024 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O))
PAMAM-G3-HMDI(1/3)	284.5, 285.6, 288.2 (C 1s, 67.2%); 399.5 (N 1s, 20.4%); 531.1, 533.0 (O 1s, 12.4%) (порошок белого цвета)	3327 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H <sub>st</sub> ); 2854 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1628 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1556 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1469, 1431, 1358 (CH <sub>2δ</sub> ); 1261, 1153, 1037 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O))
<b>Конформационно жесткие швивающие агенты</b>		
PAMAM-G1-PDI(1/3)	284.5, 285.7, 287.1, 288.5 (C 1s, 64.9%); 399.3 (N 1s, 22.1%); 530.8 (O 1s, 12.5%) (порошок белого цвета)	3298 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2954 (C-H <sub>st</sub> ); 2843 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1633 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1558, 1510 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1404, 1300 (CH <sub>2δ</sub> ); 1219, 1126, 1072, 1016 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 823 (C-H <sub>δ</sub> в ароматике); 761, 687, 652 (C=C <sub>δ</sub> в ароматике)
PAMAM-G1-DMPDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (рыхлые комья белого цвета)	3325 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H <sub>st</sub> ); 2856 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1628 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1547 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1462, 1431 (CH <sub>2δ</sub> ); 1261, 1119, 1038 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 820 (C-H <sub>δ</sub> в ароматике); 768, 652 (C=C <sub>δ</sub> в ароматике)
PAMAM-G2-PDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (вязкая масса желтого цвета)	
PAMAM-G2-DMPDI(2/3)	284.5, 285.7, 287.7, 288.9 (C 1s, 71.2%); 399.5 (N 1s, 14.1%); 531.2, 533.0 (O 1s, 14.7%) (порошок белого цвета)	3325 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H <sub>st</sub> ); 2856 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1627, (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1547 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1462, 1431 (CH <sub>2δ</sub> ); 1261, 1157, 1113, 1038 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 874, 820 (C-H <sub>δ</sub> в ароматике); 768, 729, 710, 658 (C=C <sub>δ</sub> в ароматике)
<i>meso</i> -PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-(1)	284.4, 286.0, 288.3 (C 1s, 71.7%); 399.5 (N 1s, 9.6%); 530.8, 532.6 (O 1s, 18.7%) (порошок желтоватого цвета)	3332 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2945 (C-H <sub>st</sub> ); 2868 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1643, 1587 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1514 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1398, 1321 (CH <sub>2δ</sub> ); 1240, 1203, 1174, 1109, 1026 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 966, 939, 920, 862, 843, 814 (C-H <sub>δ</sub> в ароматике); 760, 729, 692, 673 (C=C <sub>δ</sub> в ароматике)

Таблица 3.1 (продолжение)

<i>meso</i> -PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-(2)	284.6, 286.1, 288.1 (C 1s, 72.0%); 399.5 (N 1s, 8.5%); 530.9, 532.6 (O 1s, 19.5%) (порошок белого цвета)	3328 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2937 (C-H <sub>st</sub> ); 2852 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1731, 1649, 1591 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1529 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1489, 1392, 1334 (CH <sub>2δ</sub> ); 1236, 1203, 1136, 1074, 1028 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 955, 845 (C-H <sub>δ</sub> в ароматике); 799, 735, 650 (C=C <sub>δ</sub> в ароматике)
PAMAM-G3-HMDI(1/3)	284.5, 285.6, 288.2 (C 1s, 67.2%); 399.5 (N 1s, 20.4%); 531.1, 533.0 (O 1s, 12.4%) (порошок белого цвета)	3327 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H <sub>st</sub> ); 2854 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1628 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1556 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1469, 1431, 1358 (CH <sub>2δ</sub> ); 1261, 1153, 1037 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O))
PAMAM-G3-PDI(1/3)	Не охарактеризован в виду агрегатного состояния (порошок белого цвета)	3327 (N-H <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2916 (C-H <sub>st</sub> ); 2862 (C-H <sub>st</sub> , CH <sub>2</sub> -N <sub>st</sub> ); 1631 (C=O <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1566 (N-H <sub>δ</sub> , CH <sub>2δ</sub> , C-N-H <sub>δ</sub> ); 1477, 1433, 1335 (CH <sub>2δ</sub> ); 1265, 1153, 1047 (C-N <sub>st</sub> в NH-C(=O)); 904, 862, 827 (C-H <sub>δ</sub> в ароматике); 766, 669 (C=C <sub>δ</sub> в ароматике)

В ИК-спектрах сшитых дендримеров присутствуют колебания N-H связей ( $3320\text{ см}^{-1}$ ), метиленовых групп ( $2940, 2855\text{ см}^{-1}$ ) и карбонильных групп в мочевиновых и амидных фрагментах ( $1620\text{ см}^{-1}$ ), при этом данный сигнал принадлежит линейным фрагментам. В ИК-спектрах дендримеров, сшитых жесткими линкерами PDI и DMPDI, присутствуют колебания C-H ( $970\text{-}820\text{ см}^{-1}$ ) и колебания C=C ( $790\text{-}650\text{ см}^{-1}$ ) в ароматическом кольце.

Данные РФЭС подтвердили наличие во всех образцах атомов C, N и O, включенных в фрагменты CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)NH (энергия связи O и N составляет 531.5 эВ и 399.6 эВ соответственно [142]), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (энергия связи C составляет 284.9 эВ [142]), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (энергия связи C составляет 285.5 эВ [142]) и CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)NH (энергия связи C составляет 288.1 эВ [142]).

### 3.2.2. Инкапсулирование наночастиц металлов в матрицы из сшитых дендримеров

Инкапсулирование наночастиц металлов в дендримеры проводилось по методикам [143], включающим комплексобразование с солью переходного металла с последующим восстановлением боргидридом натрия (Схема 3.11). Все полученные катализаторы были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС, а также методом ЯМР спектроскопии на ядрах <sup>13</sup>C. Содержание палладия и родия в образцах определялось посредством АЭС-ИСП. Синтезированные палладиевые и родиевые катализаторы и данные об их физико-химических свойствах представлены в таблице 3.2 и 3.3.

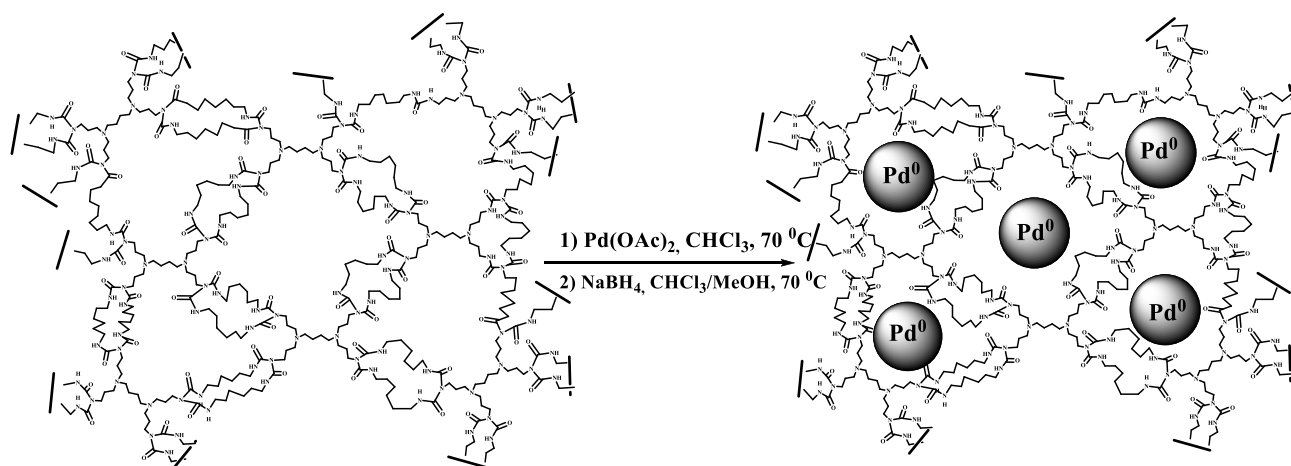


Схема 3.11. Инкапсулирование наночастиц палладия в матрицы из сшитых дендримеров. Название материала означает: “ядро дендримера-поколение-сшивающий агент (отношение общего числа функциональных групп агента к общему числу аминогрупп дендримера) – металл (моль металла/моль дендримера)”.

Полимерные матрицы на основе дендримеров, сшитых диизоцианатами с соотношением  $\text{NCO}/\text{NH}_2 = 1/3$ , были использованы для приготовления палладиевых катализаторов (отношение  $\text{Pd}/\text{PAMAM}(\text{NH}_2)_8 = 8/1$  для **PAMAM-G1-BDI(1/3)**, **PAMAM-G1-HMDI(1/3)**, **PAMAM-G1-OMDI(1/3)**, **PAMAM-G1-PDI(1/3)**, **PAMAM-G1-DMPDI(1/3)**, **PAMAM-G2-HMDI(1/3)**, **PAMAM-G2-PDI(1/3)**, **PAMAM-G3-HMDI(1/3)**, **PAMAM-G3-PDI(1/3)** и  $14/1$  для **PAMAM-G2-HMDI(1/3)**, **PAMAM-G2-PDI(1/3)**, также с соотношением  $\text{NCO}/\text{NH}_2 = 2/3$  (материал **PAMAM-G2-DMPDI(2/3)**) и  $1/1$  (материалы *meso*-**PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-(1)** и *meso*-**PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-(2)**), а матрицы на основе дендримеров, сшитых гексаметилендиизоцианатом HMDI с соотношением  $\text{NCO}/\text{NH}_2 = 1/1$ , - для приготовления родиевых катализаторов (**PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh**, **PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh**) с различным содержанием металла.

В виду хорошей растворимости солей металлов (ацетата палладия и хлорида родия) и способности к набуханию полимеров, содержащих амидные группы, стадия нанесения Pd проводилась в хлороформе, а Rh - в смеси метанол-хлороформ-вода. Восстановление до нуль-валентного палладия и родия достигалось за счет использования боргидрида натрия в смеси хлороформа и метанола (1:1). В процессе приготовления катализаторов осадок полимера, содержащий ионы или наночастицы палладия и родия, отделялся от раствора центрифугированием, при этом несвязанная часть металла оставалась в центрифугате. Затем полученные соединения сушили в течение суток.

Было установлено, что количество наносимого на полимер металла зависит от структуры дендримера, природы связующего агента, плотности сшивки и методики выделения промежуточных и конечных продуктов.



## Физико-химические характеристики катализаторов на основе дендримеров

Обозначение катализатора	Содерж. металла, %	$d$ , нм	$D_M$	Характ. Pd, эВ и %	РФЭС, эВ
PAMAM-G1-BDI(1/3)-Pd(1/8)	15.8	1.47±0.08 (49%); 2.70±0.24 (51%)	0.42	335.0 (87%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>4.7%</b> ); 337.9 (13%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.7, 285.8, 286.1, 288.4 (C 1s, 64.5%); 399.5 (N 1s, 19.9%); 531.2 (O 1s, 10.9%)
PAMAM-G1-HMDI(1/3)-Pd(1/8)	14.8	2.10±0.44	0.42	335.7 (62%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>8.9%</b> ); 338.2 (38%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.7, 285.7, 287.2, 288.3 (C 1s, 52.5%); 399.5 (N 1s, 13.8%); 531.1 (O 1s, 19.6%)
PAMAM-G1-OMDI(1/3)-Pd(1/8)	5.5	1.84±0.13	0.48	335.2 (68%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.2%</b> ); 338.0 (32%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.6, 285.7, 286.6, 288.5 (C 1s, 61.7%); 399.5 (N 1s, 24.9%); 531.4 (O 1s, 12.2%)
PAMAM-G1-PDI(1/3)-Pd(1/8)	6.5	2.49±0.25	0.36	335.7 (45%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>3.9%</b> ); 338.2 (55%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.4, 285.5, 286.8, 288.1 (C 1s, 65.9%); 399.5 (N 1s, 13.9%); 531.9 (O 1s, 13.0%)
PAMAM-G1-DMPDI(1/3)-Pd(1/8)	13.1	2.29±0.11 (73%); 3.83±0.22 (27%)	0.33	335.2 (83%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>6.5%</b> ); 337.9 (17%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.4, 285.7, 286.8, 288.3 (C 1s, 69.1%); 399.5 (N 1s, 14.6%); 531.2 (O 1s, 9.8%)
PAMAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8)	1.6	1.74±0.05 (77%); 3.55±0.24 (23%)	0.41	338.5 (100%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> , <b>0.3%</b> )	284.4, 285.5, 286.4, 288.1 (C 1s, 79.2%); 399.5 (N 1s, 3.3%); 531.5 (O 1s, 4.0%)
PAMAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/14)-(2)	3.3	2.01±0.08 (49%); 3.13±0.15 (51%)	0.34	334.8 (50%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.3%</b> ); 337.9 (50%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.7, 285.6, 286.7, 288.3 (C 1s, 90.4%); 399.5 (N 1s, 4.8%); 531.5 (O 1s, 4.5%)
PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8)	4.6	1.07±0.02 (24%); 1.46±0.09 (76%)	0.65	335.2 (50%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.3%</b> ); 338.0 (50%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.5, 285.5, 286.4, 288.4 (C 1s, 71.4%); 399.5 (N 1s, 16.4%); 531.1 (O 1s, 10.9%)
PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/14)-(2)	6.2	1.09±0.12 (23%); 1.89±0.12 (77%)	0.52	335.0 (63%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.4%</b> ); 338.0 (37%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.6, 285.6, 286.6, 288.4 (C 1s, 75.9%); 399.5, 401.1 (N 1s, 13.5%); 531.1 (O 1s, 9.2%)

Таблица 3.2 (продолжение)

PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/16)-(3)	6.8			335.2 (51%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.5%</b> ); 338.0 (49%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.4, 285.5, 286.5, 288.5 (C 1s, 59.2%); 399.5 (N 1s, 26.7%); 531.0 (O 1s, 12.6%)
PAMAM-G2-DMPDI(2/3)-Pd(1/8)	4.1	2.22±0.11	0.40	335.1 (39%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.0%</b> ); 337.9 (61%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ); 532.7 (Pd 3p <sub>3/2</sub> )	284.3, 285.7, 288.2 (C 1s, 72.1%); 399.5 (N 1s, 13.5%); 530.9, 532.6 (O 1s, 13.4%)
<i>meso</i> -PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(1)	8.4	2.23±0.06 (47%); 3.11±0.15 (53%)	0.33	335.4 (100%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>6.4%</b> ); 532.6 (Pd 3p <sub>3/2</sub> )	284.3, 285.9, 288.2 (C 1s, 71.9%); 399.5 (N 1s, 11.7%); 530.7, 532.6 (O 1s, 10.0%)
<i>meso</i> -PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(2)	6.0	3.67±0.22	0.24	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> ); 532.5 (Pd 3p <sub>3/2</sub> )	284.4, 285.8, 286.6, 288.4 (C 1s, 58.9%); 399.5, 400.6 (N 1s, 10.6%); 530.9, 532.5, 533.6, 535.1 (O 1s, 24.7%)
PAMAM-G3-HMDI(1/3)-Pd(1/8)	1.7	1.92±0.49	0.46	338.2 (100%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> ; <b>0.3%</b> )	284.8, 285.8, 287.0, 288.1, (C 1s, 74.2%); 399.5, 401.4 (N 1s, 14.7%); 531.2 (O 1s, 10.8%)
PAMAM-G3-PDI(1/3)-Pd(1/8)	13.7	1.55±0.03 (60%); 2.25±0.03 (40%)	0.48	335.1 (85%) (Pd 3d <sub>5/2</sub> , <b>1.6%</b> ); 338.0 (15%) (Pd 3d <sub>3/2</sub> )	284.3, 285.3, 286.2, 288.3 (C 1s, 60.7%); 399.5, 401.3 (N 1s, 21.9%); 531.6 (O 1s, 15.8%)
PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(1)	0.4	0.88±0.003 (98%); 1.96±0.006 (2%)	0.99	309.7 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.08%</b> )	284.8, 285.8, 287.3, 288.5 (C 1s, 66.3%); 399.5, 400.6 (N 1s, 21.1%); 531.0, 532.1, 533.4 (O 1s, 12.6%)
PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(2)	1.1	0.90±0.02 (65%); 1.43±0.04 (35%);	0.83	309.5 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.09%</b> )	284.8, 285.7, 287.1, 288.4 (C 1s, 70.7%); 399.5, 400.3 (N 1s, 17.6%); 531.2, 532.1, 533.4 (O 1s, 11.7%)
PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(3)	1.8	0.92±0.04 (39%); 1.65±0.04 (61%)	0.65	309.5 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.21%</b> )	284.6, 285.6, 286.9, 288.3 (C 1s, 66.1%); 399.5, 400.6 (N 1s, 21.1%); 531.0, 532.1, 533.4 (O 1s, 12.6%)
PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(1)	0.3	0.94±0.02 (62%); 1.90±0.04 (38%)	0.69	не обнаружен, т.к. Rh-линия перекрывается линией C1s	284.5, 285.6, 287.4, 288.5 (C 1s, 58.1%); 399.5, 401.4 (N 1s, 14.0%); 531.4, 533.0, 534.1 (O 1s, 10.9%)

Таблица 3.2 (продолжение)

ПАМАМ- <b>G2-HMDI</b> (1/1)-Rh-(2)	0.5	1.04±0.024 (70%); 1.52±0.027 (30%)	0.76	309.6 (Rh 3d <sub>5/2</sub> , <b>0.03%</b> )	284.5, 285.6, 288.1 (C 1s, 69.0%); 399.5, 400.5 (N 1s, 19.3%); 531.2, 532.4, 533.4 (O 1s, 12.3%)
------------------------------------	-----	---	------	---	---

Для образцов **G1-BDI-Pd** (рис. 3.3), **G1-HMDI-Pd**, **G1-OMDI-Pd**, **G1-PDI-Pd** и **G1-DMPDI-Pd** наблюдаются два ярко выраженных состояния атомов палладия. Линия Pd3d<sub>5/2</sub>-электронов с энергией связи около 335.7 эВ в случае сшивающих агентов HMDI, PDI и 335.2 эВ в случае сшивающих агентов BDI, OMDI, DMPDI может быть отнесена к металлическому палладию. А линия с энергией связи 338.2 эВ в случае сшивающих агентов HMDI, PDI и 337.9 эВ в случае сшивающих агентов BDI, OMDI, DMPDI близка (по энергетическому положению и сдвигу относительно линии металлического палладия) к положению этой линии для оксида палладия PdO. В образцах **G2-HMDI-Pd** и **G3-HMDI-Pd** наблюдается только одно состояние атомов палладия, которое соответствует атому палладия в степени окисления +2. Но в образце **G2-HMDI-Pd-(2)**, процентное содержание палладия в котором в 2 раза больше, чем в образце **G2-HMDI-Pd**, видны два сдвига, что указывает на два состояния палладия – Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>+2</sup>. В образцах **G1-PDI-Pd**, **G2-PDI-Pd**, **G2-PDI-Pd-(2)**, **G2-PDI-Pd-(3)** и **G3-PDI-Pd**, как видно из таблицы 3.2, наблюдаются также два состояния палладия. Из чего можно сделать вывод, что при использовании сшивающего агента PDI в синтезе катализатора поколение дендримера и процентное содержание палладия не влияет на состояние палладия, как в случае использования сшивающего агента HMDI.

Соотношение металлического палладия (Pd<sup>0</sup>) и окисленного палладия (Pd<sup>+2</sup>) на поверхности образцов по результатам анализа соотношения компонент в спектре Pd3d-электронов (%) составляет:

- 87:13 для **G1-BDI-Pd**, 62:38 для **G1-HMDI-Pd**, 68:32 для **G1-OMDI-Pd**, 45:55 для **G1-PDI-Pd**, 83:17 для **G1-DMPDI-Pd**;

- 0:100 для **G2-HMDI-Pd**, 50:50 для **G2-HMDI-Pd-(2)**, 50:50 для **G2-PDI-Pd**, 63:37 для **G2-PDI-Pd-(2)**, 51:49 для **G2-PDI-Pd-(3)**, 39:61 для **G2-DMPDI-Pd**, 100:0 для *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(1)**; 75:25 для *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)**;

- 0:100 для **G3-HMDI-Pd** и 85:15 для **G3-PDI-Pd**.

Для родиевых катализаторов, за исключением **G2-HMDI-Rh-(1)**, в котором линия родия перекрывается линией C1s, энергия связи для Rh 3d<sub>5/2</sub> составляет 309.6 эВ (рис. 3.4). Это значение значительно выше, чем для металлического и окисленного родия ( $E_{св.}(Rh) = 307.2$ ,  $E_{св.}(Rh_2O_3) = 309.2$  [142]) и несколько ниже, чем для трехвалентного родия ( $E_{св.}(Rh^{3+}) = 310.0$

[142]). По-видимому, она соответствует частично окисленным атомам родия  $Rh^{\delta+}$  ( $1 < \delta < 3$ ), координированным по атомам азота или кислорода [144]. Образование  $Rh^{\delta+}$  свидетельствует в пользу неполного восстановления катионов  $Rh^{3+}$ , образующих комплексы с внутренними amino-группами ПАМAM дендримера [145-148].

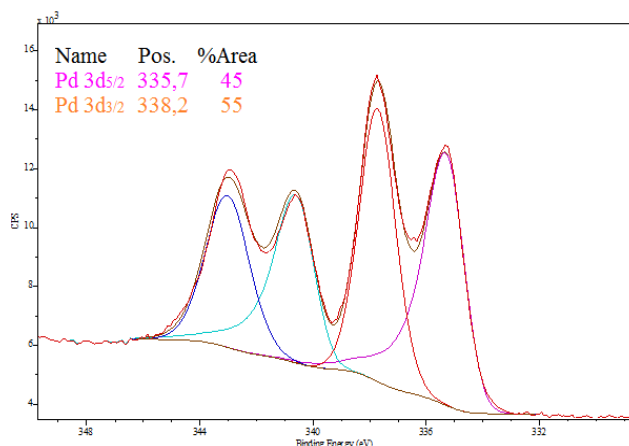


Рис. 3.3. Спектр Pd3d-электронов для G1-BDI-Pd.

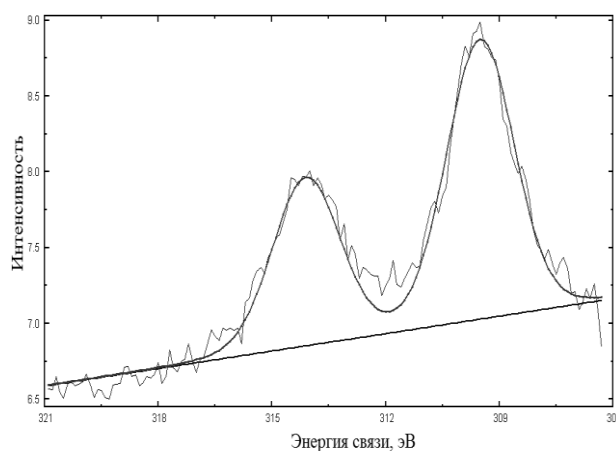


Рис. 3.4. Спектр Rh3d-электронов для G1-HMDI-Rh-(3).

Согласно данным РФЭС, спектр C1s-электронов состоит из четырех компонентов, что свидетельствует о наличии следующих фрагментов -  $CH_2CH_2$  ( $E_{св.}$  составляет 284.9 эВ [142]),  $CH_2CH_2NH$  ( $E_{св.} = 285.5$  эВ [142]),  $CH_2NHC(O)NH$  ( $E_{св.} = 286.8$  эВ [142]) и  $CH_2CH_2C(O)NH$  ( $E_{св.} = 288.1$  эВ [142]). Энергии связей во всех образцах практически одинаковы, и при этом незначительно отличаются их интегральные интенсивности (табл. 3.2).

Как видно из спектров деконволюции углерода (рис. 3.5-3.9), энергии связей практически одинаковы, но при этом значительно отличается интенсивность энергий связи C-C, C-N, C-Pd и C-O. При рассмотрении энергий связи в образцах с конформационно подвижными линкерами BDI, HMDI, OMDI с увеличением длины цепи повышается интенсивность C-C связей (от 37.96% до 53.20%) и уменьшается интенсивность C-N связей (от 40.22% до 30.34%). Наибольшая интенсивность связи C-Pd (11.92%) наблюдается в образце с гексаметилендиизоцианатным линкером, а наименьшая – в образце с октаметилендиизоцианатным линкером (4.82%). Причем на интенсивность данной связи процентное содержание палладия не влияет.

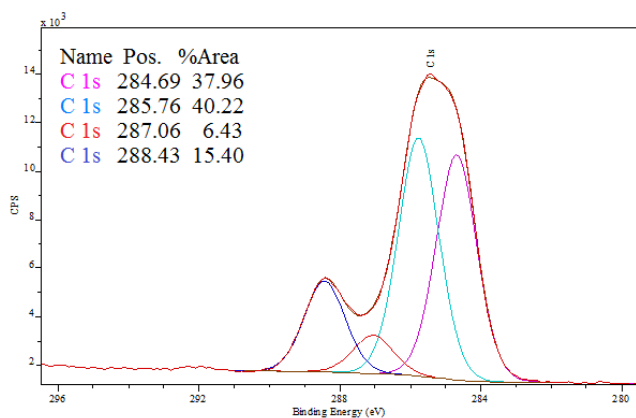


Рис. 3.5. Спектр C1s-электронов для G1-BDI-Pd.

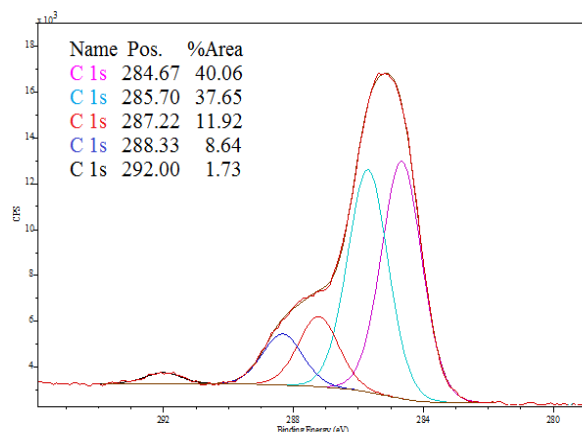


Рис. 3.6. Спектр C1s-электронов для G1-HMDI-Pd.

Спектры C1s-электронов для G1-BDI-Pd (рис. 3.5) и G1-OMDI-Pd (рис.3.7) практически одинаковы, так как имеют два сигнала 288.4 эВ, что соответствует энергии связи C-O, и 285.2 эВ – энергии связи C-C и C-N. Карбонильная связь C=O имеется как в самом дендримере, так и на периферии, образуемая при взаимодействии амино-групп дендримера и связующего агента. Отношение интенсивностей связей C=O и C-N одинаково в данных образцах и составляет 0.38:1. Отсюда можно сделать вывод об одинаковом соотношении групп NCO/NH<sub>2</sub> = 1/2.6.

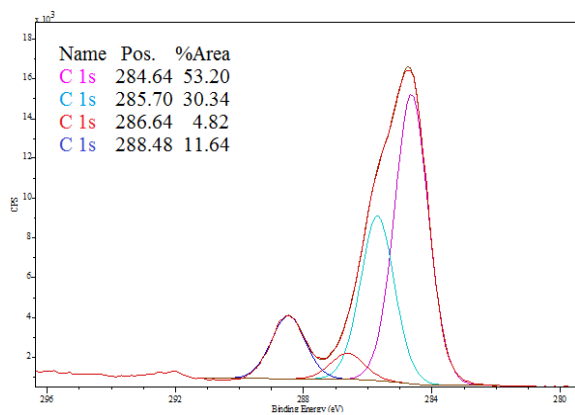


Рис. 3.7. Спектр C1s-электронов для G1-OMDI-Pd.

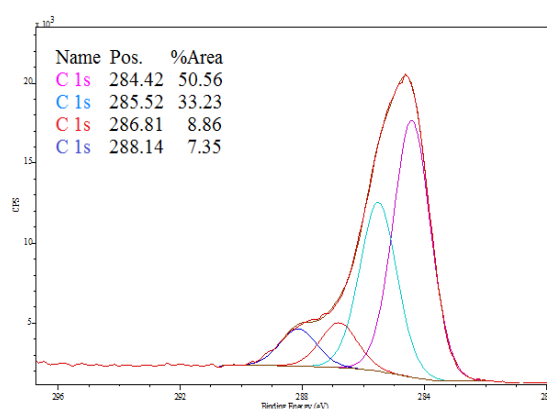


Рис. 3.8. Спектр C1s-электронов для G1-PDI-Pd.

Также графики деконволюции для G1-HMDI-Pd (рис. 3.6) и G1-PDI-Pd (рис. 3.8) имеют практически одинаковую форму. Аналогичным образом можно посчитать соотношение групп NCO/NH<sub>2</sub> в данных образцах, которое будет составлять 1/4.3. В образце G1-DMPDI-Pd соотношение групп NCO/NH<sub>2</sub> = 1/3 (рис. 3.9).

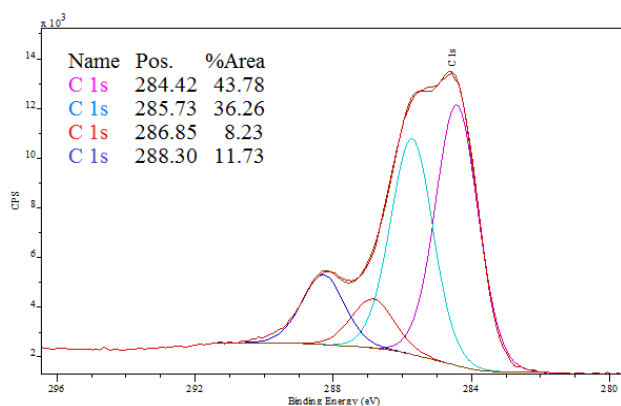


Рис. 3.9. Спектр C1s-электронов для G1-DMPDI-Pd.

Смещение энергий для кислорода и азота относительно обычных значений (531.5 эВ и 398.6 эВ соответственно [142]) в спектрах образцов связано с частичным переносом электронов на нейтральные частицы металла.

Так, в случае всех Pd-образцов в спектре N1s-электронов сигнал 399.5 эВ свидетельствует о наличии связи C-N в фрагментах  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)NH}$ , а в образцах **G2-PDI-Pd-(2)** и **G3-PDI-Pd** энергия связи N, равная 401.3 эВ, подтверждает наличие фрагмента  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ , что указывает на сшивающий агент – *para*-фенилендиизоцианат. В спектре N1s-электронов Rh-образцов, состоящем из двух компонентов ( $E_{\text{св.}} = 399.5$  и  $400.6$  эВ), сигнал 400.6 эВ свидетельствует о наличии связи C-N в фрагменте  $\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{Rh}$ .

Сигнал 531.2 эВ в спектре O1s-электронов подтверждает наличие карбонильной связи в амидной группе ( $E_{\text{св.}} = 531.5$  эВ [142]), сигнал 532.1 эВ – наличие изоцианатной группы  $\text{NHC(O)NH}$  ( $E_{\text{св.}} = 532.0$  эВ [142]), а сигнал 533.4 эВ – наличие связи Rh-O ( $E_{\text{св.}} = 533.0$  [142]) в Rh-образцах.

На основании данных ПЭМ было установлено, что для образцов, полученных на основе РАМАМ дендримера 1-ого поколения с использованием пяти различных сшивающих агентов, возможно как мономодальное, так и бимодальное распределение частиц, на которое влияли как длина цепи линкера, так и природа сшивающего агента. Так, например, в случае использования 1,6-гексаметилендиизоцианата и 1,8-октаметилендиизоцианата распределение характеризуется одним максимумом (рис. 4.14, 4.15 и 4.17, 4.18), а в случае использования 1,4-бутилендиизоцианата – двумя 1.47 и 2.70 нм (рис. 4.11, 4.12). При сшивке жесткими линкерами в образцах преобладали частицы более крупного размера по сравнению с гибкими линкерами, так в образце **G1-PDI-Pd** были обнаружены Pd-частицы размером 2.49 нм (рис. 4.20, 4.21), а в образце **G2-DMPDI-Pd**, в котором дендример связан более жестким 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилендиизоцианатом, за счет дополнительного фенильного кольца увеличивается образование более крупных частиц (2.29 и 3.83 нм) вследствие  $\pi$ -взаимодействия, которое

удерживает частицы палладия (рис. 4.23, 4.24). В случае использования линкера BDI, вследствие небольшой длины углеродной цепи, возможно, идет связывание двух соседних ветвей дендримера, и поэтому образуются полости для более мелких частиц размером 1.47 нм, которые стабилизируются третичными атомами азота.

Также видна закономерность влияния поколения дендримера. Для образцов, полученных на основе 1-ого и 3-его поколения с использованием гексаметилендиизоцианата, характерно мономодальное распределение с максимумами 2.10 и 1.92 нм соответственно (рис. 4.14, 4.15 и 4.47, 4.48). А для образца, полученного на основе второго поколения, характерно бимодальное распределение (рис. 4.26, 4.27 и 4.29, 4.30), при этом на распределение в данном случае не влияло общее количество палладия. Другая зависимость была обнаружена в случае образцов, полученных с использованием *пара*-фенилендиизоцианата. У образца на основе 1-ого поколения – мономодальное распределение (рис. 4.20, 4.21), у образца на основе 2-ого и 3-его поколений – бимодальное (рис. 4.32, 4.33, 4.35, 4.36 и 4.50, 4.51). Увеличение поколения приводит к бимодальному распределению, при этом, возможно, частицы размером до 1.9 нм располагаются между ветвями, а частицы от 1.9 до 2.5 нм – в полостях между дендримерами.

Процентное содержание палладия не оказывало влияния на распределение частиц, но при этом от него зависел размер частиц (табл. 3.2) - образцы **G2-HMDI-Pd** и **G2-HMDI-Pd-(2)**, аналогично для образцов **G2-PDI-Pd** и **G2-PDI-Pd-(2)**.

Благодаря использованию темплата, такого как Pluronic123, в процессе синтеза дендритной матрицы, были получены *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(1)** и *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)**, в которых преобладали частицы более крупного размера, 3.11 и 3.67 нм (рис. 4.41, 4.42, 4.44, 4.45), в отличие от образца **G2-DMPDI-Pd**, полученного без использования темплата, с частицами до 2.22 нм (рис. 3.10).

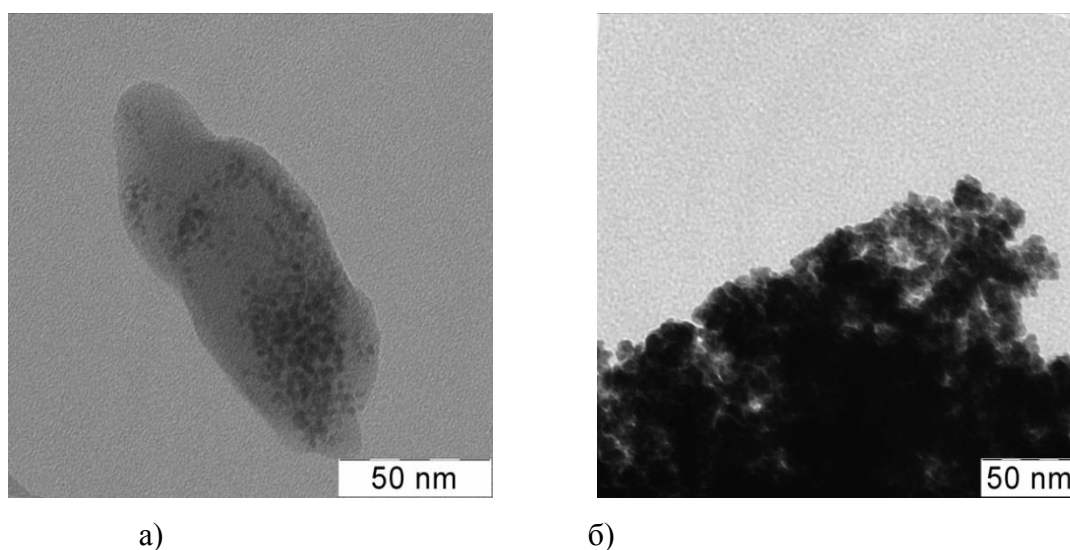


Рис. 3.10. Микрофотографии материалов **G2-DMPDI-Pd** (а) и *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)** (б).

В отличие от полученных в данной работе образцов размер наночастиц палладия, включенных в немодифицированные PAMAM-ОН дендримеры с гидроксильными концевыми группами при соотношении дендример/ $\text{PdCl}_4^{2-}$  (1:40), составил  $1.7 \pm 0.2$  нм, который не зависел от поколения дендримера (Gn-ОН дендримеры [ $n = 4, 6$  и  $8$ ]) [149, 150], что, возможно, было связано со стерическими препятствиями на дендримерной поверхности и монодисперсностью структуры самого дендримера [151].

Для катализаторов на основе наночастиц родия характерно бимодальное распределение с более мелкими частицами в отличие от Pd-образцов с тем же линкером. Данный факт может быть связан с наличием в структуре дендритной матрицы двух типов центров, связывающих наночастицы металлов. Можно предположить, что частицы размером до 1.3 нм располагаются между ветвями, а частицы более 1.3 нм – в пространстве между дендримерами. При проведении реакции нанесения металла на сшитый дендример в толуоле (**G1-HMDI-Rh-(3)**) был получен катализатор с наибольшим содержанием родия (1.8%). Как видно (табл. 3.2) в образцах, за исключением **G1-HMDI-Rh-(3)**, преобладают частицы меньшего размера, до 1.04 нм (рис. 4.53, 4.54, 4.56, 4.57), а в образце **G1-HMDI-Rh-(1)** они составляют 98% от числа всех частиц. С повышением процентного содержания родия в образцах на основе дендримера первого поколения увеличивается доля частиц большего размера (до 61% в случае **G1-HMDI-Rh-(3)**) (рис. 4.59, 4.60)). С ростом поколения дендримера также увеличивается доля крупных частиц (рис. 4.62, 4.63, 4.65, 4.66).

Для всех образцов были получены спектры углерода с переносом поляризации ( $^{13}\text{C}$  CP MAS), для определения локальной структуры полученных соединений. Спектры серии G1 выглядят следующим образом (рис. 3.11).

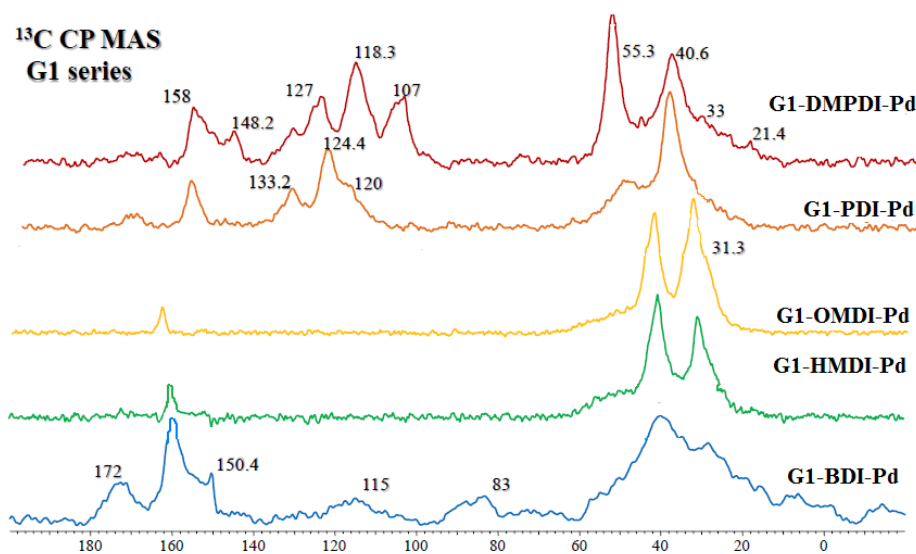


Рис. 3.11. Спектры  $^{13}\text{C}$  CP MAS для образцов, синтезированных на основе PAMAM дендримера первого поколения с различными сшивающими агентами.



Для образца **G1-BDI-Pd** наблюдаются сигналы в нескольких областях. В области от 15 до 45 м.д. поглощают атомы углерода метиленовых звеньев исходного дендримера, а также, возможно, сшивающего агента (BDI). При этом – чем в более слабом поле лежит сигнал (ближе к 50 м.д.), тем ближе углерод к атому азота в структуре (рис. 3.12). Наибольшую интенсивность имеют сигналы углерода  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  групп. Судя по уширенному профилю сигналов можно сделать вывод о низкой упорядоченности групп дендримера в полученной структуре. Сигнал около 160 м.д. относится, по-видимому, к углероду группы  $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ , которая образуется при сшивании. Уширенный малоинтенсивный сигнал при 172 м.д. предположительно может отвечать изоцианатной группировке  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , не прореагировавшей с концевыми аминогруппами дендримера. Что касается сигналов низкой интенсивности при 83 и 115 м.д., то скорее всего они отвечают каким-либо примесям.

Для образца **G1-HMDI-Pd** в спектре наблюдаются два интенсивных сигнала при 33 м.д. и около 40.5 м.д. Первый сигнал отвечает углероду  $-\text{CH}_2$  групп в  $\beta$  положении к аминогруппам, второй – к углероду в  $\alpha$  положении к  $-\text{NH}_2$  группам. Сигналы центров  $\text{N}(\text{CH}_2)_3$  проявляются в виде малоинтенсивного плеча около 55 м.д. Сигнал низкой интенсивности около 160 м.д. соответствует группе  $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ .

Спектр образца **G1-OMDI-Pd** аналогичен спектру **G1-HMDI-Pd**, в нем также наблюдается два сигнала в алифатической области дендримера и один сигнал низкой интенсивности, отвечающий карбамидному углероду.

Для образца **G1-PDI-Pd** в интервале от 20 до 50 м.д. наблюдается интенсивный сигнал около 40 м.д. (группы  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Группы  $-\text{N}(\text{CH}_2)_3$  проявляются в виде плеча при около 55 м.д. Сигналы в диапазоне от 120 до 135 м.д. отвечают углеродным центрам бензольного кольца, причем наиболее слабый сигнал (при 133.2 м.д.) отвечает углероду, связанному с группой  $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ . Сигнал около 160 м.д. отвечает карбонильному углероду.

Для образца **G1-DMPDI-Pd** в интервале от 20 до 60 м.д. наблюдаются два интенсивных узких сигнала при 40.6 и 55.3 м.д., отвечающие соответственно группам  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $-\text{N}(\text{CH}_2)_3$ . Является интересным то, что сигнал около 55 м.д. для других описанных образцов не имел такую высокую интенсивность. Следует отметить, что такое влияние на сигналы может быть результатом введения наночастиц Pd, которые за счет координации способствуют упорядоченности углеродных центров. Можно предположить, что в случае этой структуры влияние может оказывать также тип сшивающего агента за счет своей объемности и жесткости, тем самым создавая благоприятные условия для координации наночастиц Pd по всем азотным центрам дендримера. Также около 55 м.д. могут поглощать группы  $-\text{OMe}$ , связанные с бензольным кольцом. Группа сигналов от 105 до 160 м.д. отвечает углеродным центрам

бензольного кольца, при этом самый слабopольный сигнал (углерод, связанный с группой –OMe) около 160 м.д. может перекрываться с сигналом группы -NH-(C=O)-NH-.

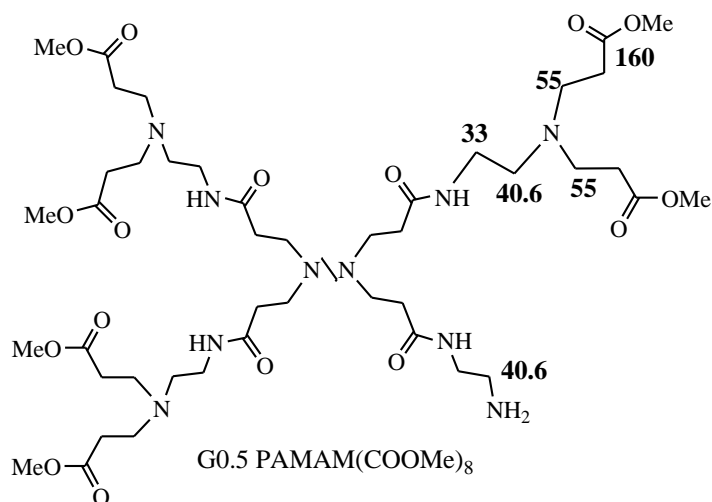


Рис. 3.12. Сигналы углерода в спектре  $^{13}\text{C}$  CP MAS для дефектного PAMAM дендримера поколения 0.5.

Ниже, на рис. 3.13, представлена серия спектров образцов с сшивающим агентом HMDI, включая образец **G3-HMDI-Pd**. Спектры практически одинаковы, за исключением того, что для образца **G3-HMDI-Pd** сигнал около 51 м.д. имеет наибольшую интенсивность.

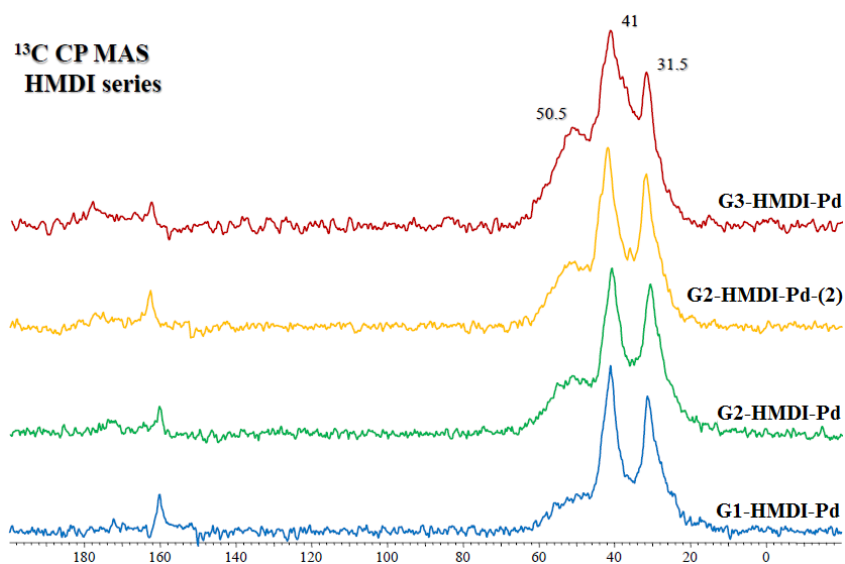


Рис. 3.13. Спектры  $^{13}\text{C}$  CP MAS для образцов, синтезированных на основе PAMAM дендримера первого, второго и третьего поколений с сшивающим агентом HMDI.

Следует обратить внимание на очень маленькую интенсивность сигнала группы -NH-(C=O)-NH- для образцов с сшивающим агентом HMDI в отличие от образца с сшивающим агентом PDI (рис. 3.14). Такая низкая интенсивность может быть обусловлена высокой подвижностью карбамидного карбонила и/или низким содержанием сшивающего агента.

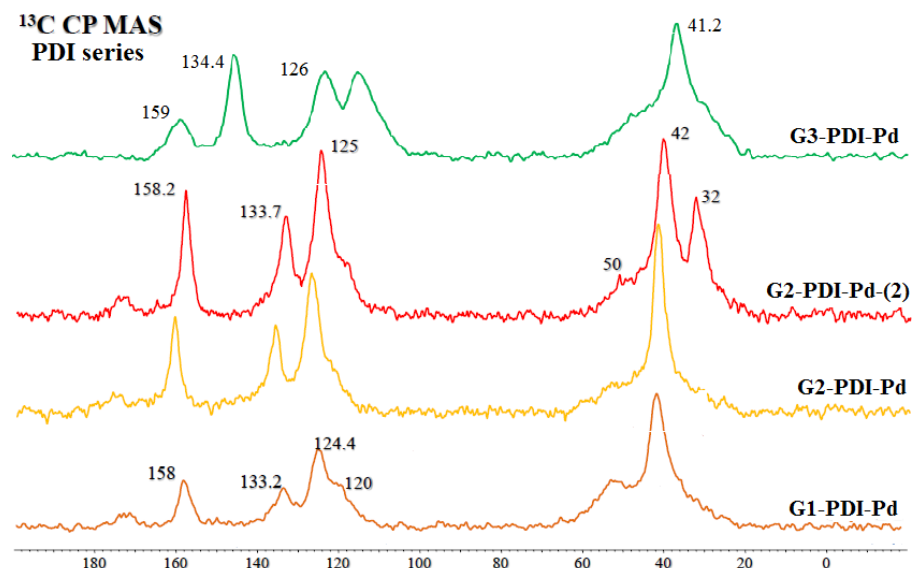


Рис. 3.14. Спектры  $^{13}\text{C}$  CP MAS для образцов, синтезированных на основе PAMAM дендримера различных поколений, сшитых конформационно жестким линкером PDI.

При сравнении спектров образцов **G2-PDI-Pd** и **G2-PDI-Pd-(2)** видна разница в сигналах, отвечающих дендримеру. **G2-PDI-Pd** в отличие от **G2-PDI-Pd-(2)** имеет только один интенсивный сигнал около 44 м.д. Данное различие может быть обусловлено в различном количестве палладия в составе дендримеров. В случае **G2-PDI-Pd** наночастицы палладия, возможно, координируются в большей мере по центрам  $-(\text{CH}_2)_3\text{N}$ , при этом центры  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  остаются свободными и имеют высокую подвижность, может быть даже более высокую по сравнению с исходным дендримером, что ведет к низкой передаче поляризации к этим центрам при данном значении времени контакта. В случае образца **G2-PDI-Pd-(2)** центры  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  более заморожены и поэтому видимы в спектре. В случае образца **G3-PDI-Pd** сигнал при 41.2 м.д. соответствует группам  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Сигналы при 126 и 134 м.д. характеризуют углерод бензольного кольца сшивающего агента. Сигнал при 150 м.д. характерен для карбамидного углерода и по аналогии с предыдущими образцами – сигнал при 173 м.д. отвечает изоцианатной группе.

В случае образцов DMPDI сигналы от 110 до 150 м.д. характеризуют углерод бензольных колец фрагмента DMPDI (рис. 3.15). Сигналы при 157 и 173 м.д. имеют ту же самую интерпретацию. Для мезополимеров также характерен сигнал при 71 м.д., характеризующий блок-сополимер P123. Сигналы в алифатической области более уширены для мезополимеров по сравнению с **G2-DMPDI-Pd**, возможно из-за менее плотной упаковки.

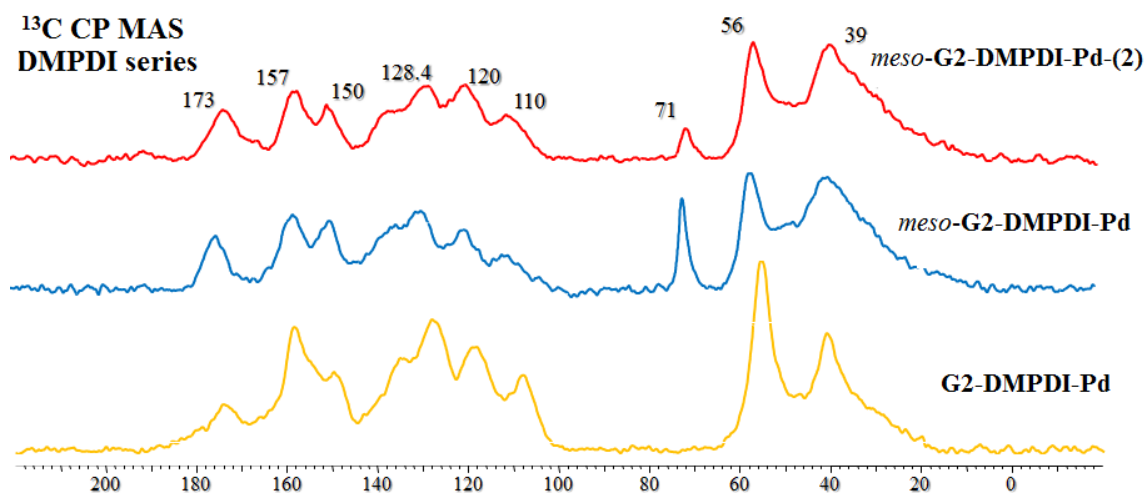


Рис. 3.15. Спектры  $^{13}\text{C}$  CP MAS для образцов, синтезированных на основе PAMAM дендримера второго поколения, сшитых конформационно жестким линкером DMPDI.

Все спектры родиевых образцов практически одинаковы (рис. 3.16). Небольшую разницу можно найти в ширине и интенсивности сигналов алифатической области, которые относятся к метиленовым фрагментам дендримерных блоков и HMDI. В случае исследуемых структур введение наночастиц не привело к значительным изменениям в пространственной структуре дендримерных блоков. Вызывают вопрос два сигнала при 161 и 175 м.д. Оба сигнала характеризуют карбонильную группу в различных окружениях. Сигнал при 161 м.д. характеризует карбамидную группу  $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ , которая образуется при сшивании дендримерных блоков диизоцианатными молекулами. Можно предположить, что сигнал при 175 м.д. относится к изоцианатной группе, не прореагировавшей с дендримерным блоком.

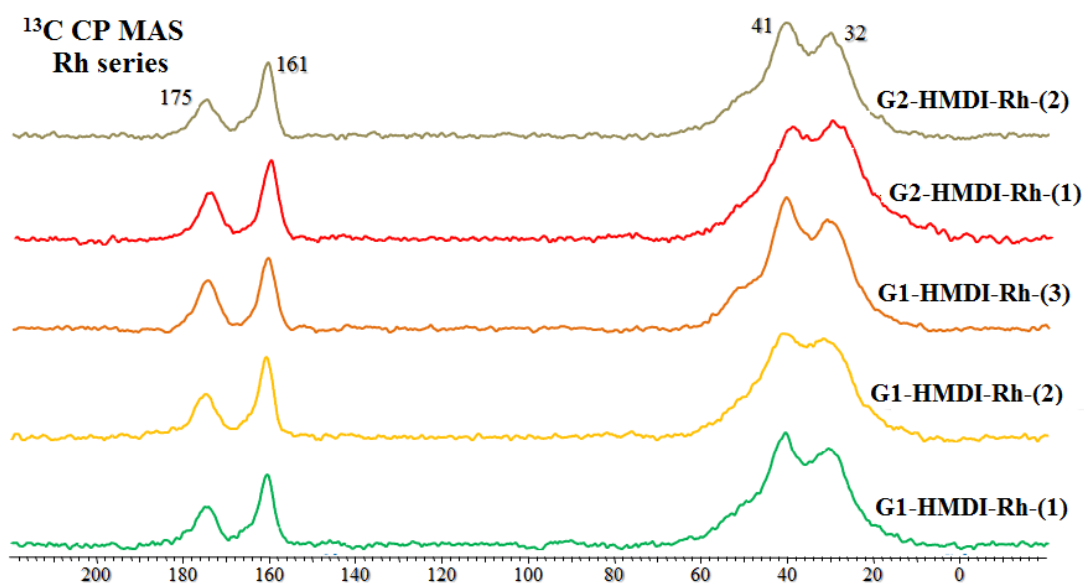


Рис. 3.16. Спектры  $^{13}\text{C}$  CP MAS для Rh-образцов, синтезированных на основе PAMAM дендримера первого и второго поколения, сшитых конформационно гибким линкером HMDI.

Результаты анализа образцов *meso-G2-DMPDI-Pd-(1)* и *meso-G2-DMPDI-Pd-(2)* методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 3.3) показывали, что второй образец обладает большей удельной площадью поверхности ( $10.06 \text{ м}^2/\text{г}$ ), чем второй, что, возможно, связано с тем, что при синтезе первого образца темплат Pluronic123 был не полностью удален из дендримерной сетки. Изотерма адсорбции-десорбции для образца *meso-G2-DMPDI-Pd-(1)* (рис. 3.17а) относится к III типу, а для образца *meso-G2-DMPDI-Pd-(2)* (рис. 3.17б) – к I типу, на изотерме наблюдается петля гистерезиса, возникающая вследствие капиллярной конденсации в порах материала, что говорит о мезопористой структуре полученного материала.

Таблица 3.3

**Результаты анализа методом низкотемпературной адсорбции азота для образцов *meso-G2-DMPDI-Pd-(1)* и *meso-G2-DMPDI-Pd-(2)***

Образец	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Размер пор, нм
<i>meso-G2-DMPDI-Pd-(1)</i>	1.01	0.0053	44.1
<i>meso-G2-DMPDI-Pd-(2)</i>	10.06	0.0535	25

\*Площадь поверхности рассчитана с использованием модели ВЕГ; объем и размер пор рассчитаны с использованием модели ВЖН на основании адсорбционной ветви изотермы.

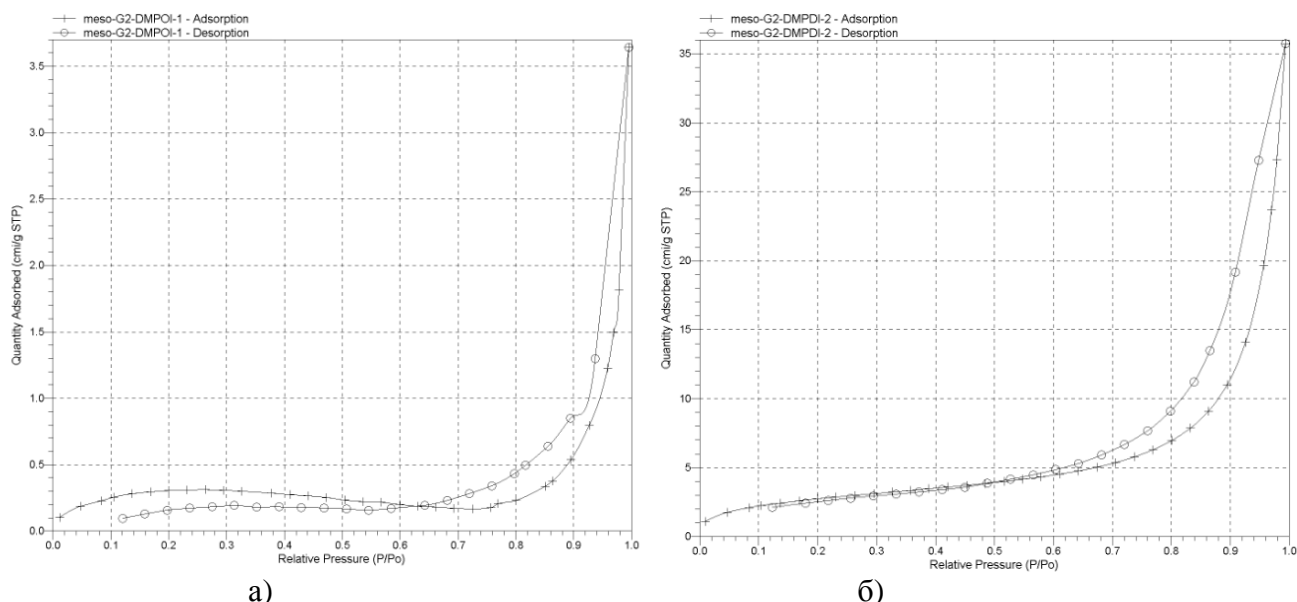


Рис. 3.17. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для образцов *meso-G2-DMPDI-Pd-(1)* (а) и *meso-G2-DMPDI-Pd-(2)* (б).

### 3.3. Гидрирование непредельных соединений в присутствии катализаторов на основе наночастиц металлов, инкапсулированных в дендримерные сетки

Синтезированные в работе материалы были испытаны как катализаторы гидрирования непредельных и ароматических соединений. Было исследовано влияние размера и жесткости связующего агента, поколения дендримера на активность в гидрировании субстратов различной величины и формы. Результаты каталитических экспериментов приведены на рис. 3.18-3.23 и в табл. 3.4-3.16.

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:

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

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), соответствующий отношению атомарного объема фазы металла v<sub>M</sub> к средней эффективной площадке атома металла a<sub>M</sub> на поверхности частицы [54, 152], которое можно вычислить по формуле:

$$\frac{v_M}{a_M} = \frac{A_r}{N_A * \rho * a_M},$$

где A<sub>r</sub> – относительная атомная масса металла, N<sub>A</sub> – число Авогадро, ρ – плотность металла.

#### 3.3.1. Гидрирование непредельных и ароматических соединений в присутствии палладиевых катализаторов

##### 3.3.1.1. Гидрирование октена-1

Синтезированные материалы были испытаны в гидрировании терминального линейного олефина – октена-1 (рис. 3.18-3.20, табл. 3.4), наибольшая конверсия достигалась при использовании образцов **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%).

При использовании катализаторов на основе дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколения ПАМAM дендримера и линкера HMDI (рис. 3.18а) конверсия повышалась в ряду: **G3-HMDI-Pd** < **G2-HMDI-Pd** << **G2-HMDI-Pd-(2)** < **G1-HMDI-Pd**, что соответствовало увеличению содержания палладия при переходе от одного катализатора к другому, а также оптимальному размеру наночастиц, причем поколение дендримера и поверхностная атомная концентрация металла не влияли на конверсию.

При использовании катализаторов на основе ПАМAM дендримеров различных поколений с линкером HMDI наибольшую активность проявил образец **G2-HMDI-Pd-(2)**, для которого TOF составил 13.6 тыс. ч<sup>-1</sup> (рис. 3.18б).

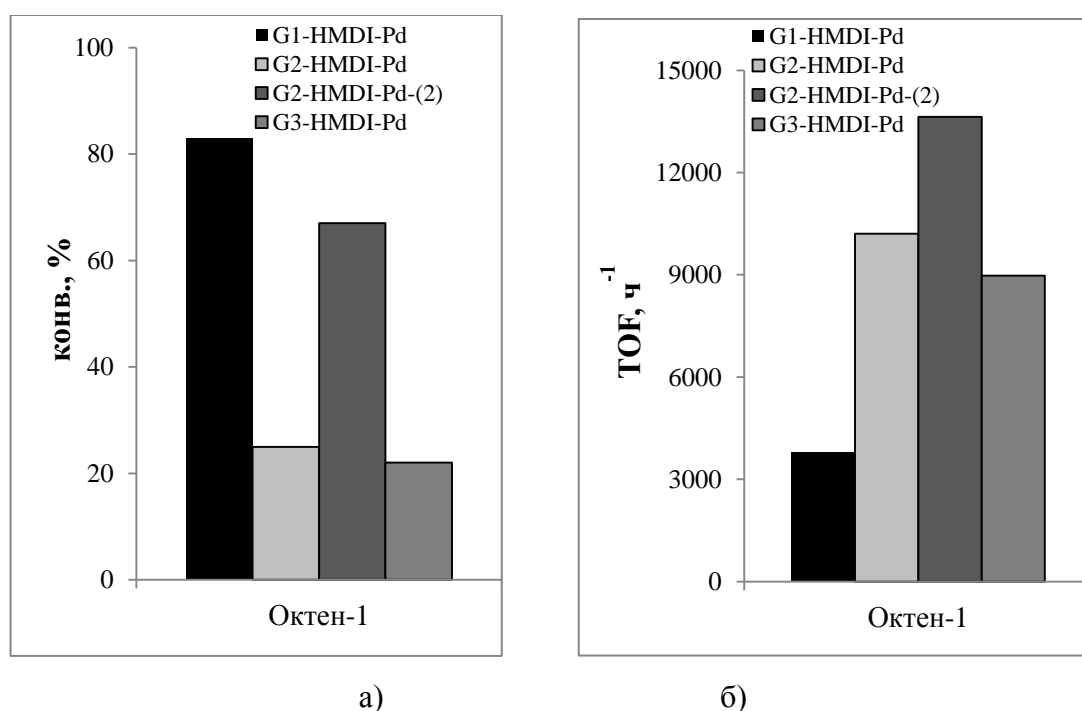


Рис. 3.18. Влияние поколения дендримера на а) конверсию и б) активность гидрирования субстрата для палладиевых катализаторов со связующим агентом HMDI. Условия реакции: октен-1: 1.6 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>C, 1 ч., 10 атм. H<sub>2</sub>.

В случае линкера PDI конверсия увеличивалась в ряду: **G3-PDI-Pd** << **G2-PDI-Pd** << **G1-PDI-Pd** < **G2-PDI-Pd-(2)** (рис. 3.19а). Данная зависимость определялась именно размером наночастиц металла, поскольку оптимальными оказались частицы Pd размером 1.9-2.5 нм. При этом худшим катализатором оказался образец с большим количеством металла, в котором преобладали частицы меньшего размера (1.55 нм), т.е. на конверсию не влияли ни процентное содержание палладия, ни его поверхностная атомная концентрация.

Для аналогичных катализаторов с сшивающим агентом PDI максимальная величина TOF наблюдалась у образца **G2-PDI-Pd-(2)** – 8.5 тыс. ч<sup>-1</sup>, что уже меньше, чем с линкером HMDI, наименьшая – у образца **G3-PDI-Pd** (рис. 3.19б).

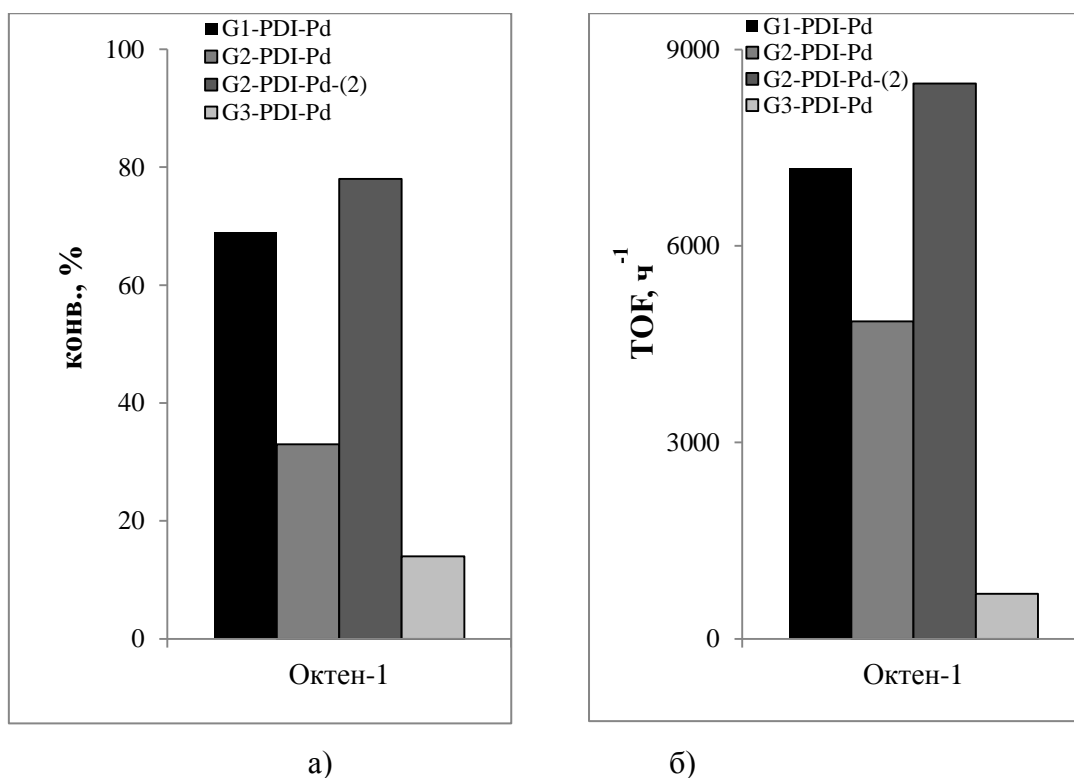


Рис. 3.19. Влияние поколения дендримера на а) конверсию и б) активность гидрирования субстрата для палладиевых катализаторов со связующим агентом PDI. Условия реакции: октен-1: 1.6 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80°C, 1 ч., 10 атм. H<sub>2</sub>.

При гидрировании над Pd-образцами на основе 1-ого поколения и различных линкеров была обнаружена другая зависимость – зависимость конверсии от поверхностной атомной концентрации и размера наночастиц, при этом общее содержание металла и природа линкера не влияли на выход продукта. Конверсия повышалась в ряду: **G1-OMDI-Pd** << **G1-BDI-Pd** < **G1-PDI-Pd** < **G1-DMPDI-Pd** < **G1-HMDI-Pd**, как и поверхностная атомная концентрация - от 1.2 до 8.9% Pd (рис. 3.20а).

Рис. 3.20б представляет собой зависимость активности гидрирования октена-1 при использовании катализаторов на основе PAMAM дендримера 1-ого поколения с различными сшивающими агентами. Активность катализаторов падала в порядке: **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.



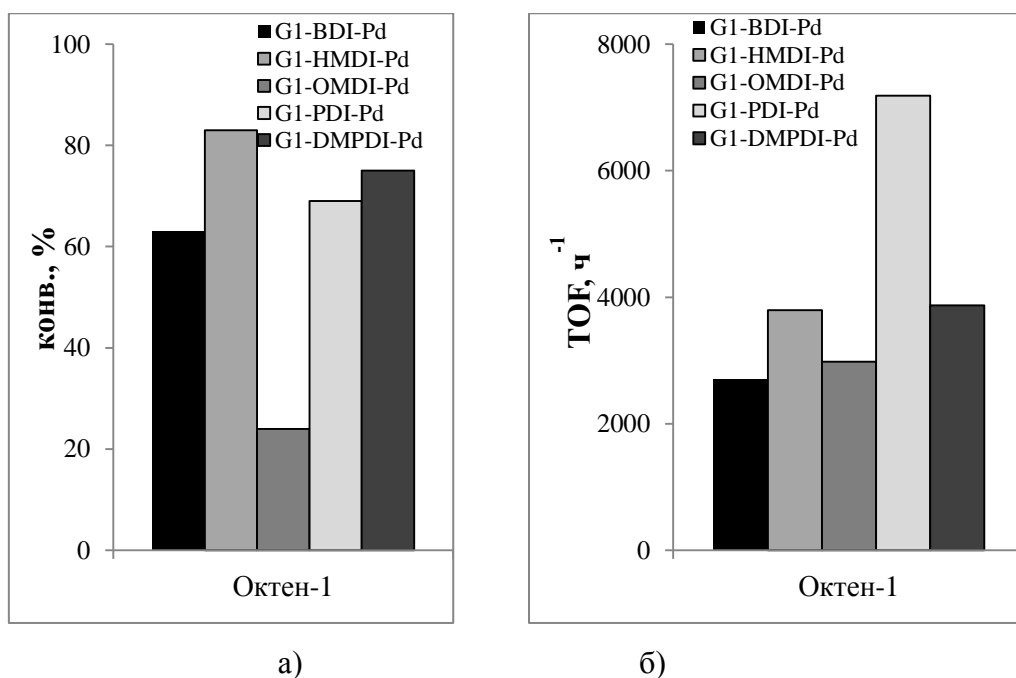


Рис. 3.20. Влияние связующего агента на а) конверсию и б) активность гидрирования субстрата для палладиевых катализаторов на основе дендримера первого поколения. Условия реакции: октен-1: 1.6 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 1 ч., 10 атм. Н<sub>2</sub>.

Среди катализаторов на основе 2-ого поколения ПАМАМ дендримера и жесткого линкера DMPDI наибольшая конверсия достигалась при гидрировании субстрата над образцом *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) (табл. 3.4), что можно объяснить структурой материала с большим размером полостей и, соответственно, частиц. В данном случае конверсия зависит не от процентного содержания частиц металла, поскольку при использовании образца *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) (8.36% Pd), она составляет 90%, что меньше, чем в случае образца *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) (6.01% Pd), а от поверхностной атомной концентрации и размера наночастиц. При сравнении активностей катализаторов схожая активность наблюдалась у образцов G2-DMPDI-Pd и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2), причем у катализатора с наибольшим содержанием металла она оказалась наименьшей.

Таблица 3.4

#### Гидрирование октена-1 в присутствии Pd катализаторов

Катализатор	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>
G2-DMPDI-Pd	64	10601
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)	90	7294
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)	96	10822

Условия реакции: 1.6 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 1 ч., 10 атм. Н<sub>2</sub>.

Одновременно с образованием алкана растет доля продуктов изомеризации по двойной связи в реакционной смеси, которая тем выше, чем длиннее цепь. Следует отметить, что

изомеризация C=C связи в присутствии палладия происходит очень легко (Схема 3.12) и приводит к образованию термодинамически более стабильных интернальных алкенов. Последние, будучи более стерически затрудненными по сравнению с терминальными алкенами, не могут принять нужную для протекания реакции конформацию при имеющимся лигандном микроокружении каталитического центра, а потому гидрируются с низкими выходами.

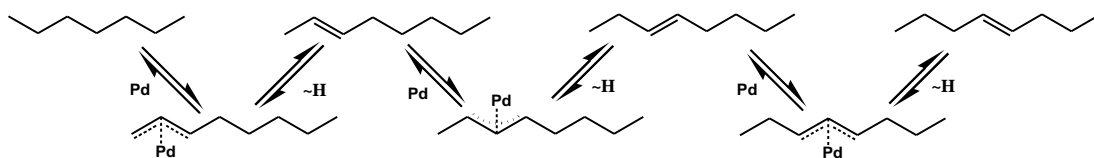


Схема 3.12. Изомеризация положения двойной связи в олефине на примере октена-1.

### 3.3.1.2. Гидрирование стиролов

Материалы на основе наночастиц палладия и сшитых дендримеров оказались высокоактивными в гидрировании стирола и его производных до соответствующих этилбензолов (рис. 3.21-3.23, схема 3.13), причем величина TOF здесь очень высока: она приближается к 86 тыс. ч<sup>-1</sup>, что существенно выше, чем для октена-1.

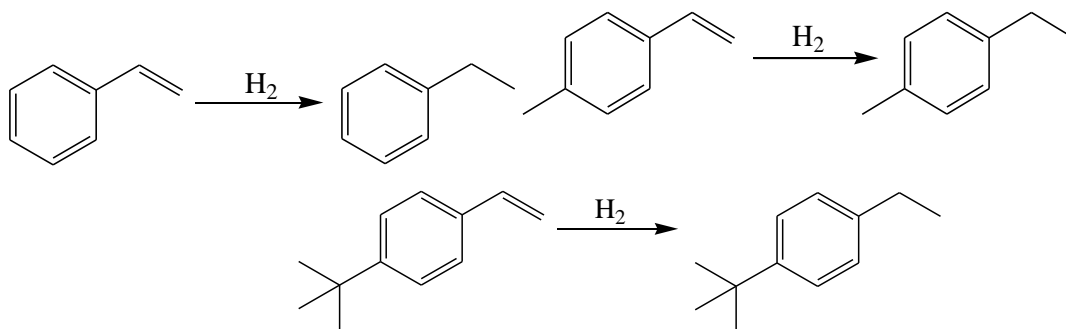


Схема 3.13. Гидрирование стиролов до соответствующих алкилбензолов.

Наилучшими катализаторами в гидрировании стирола до этилбензола оказались образцы **G1-PDI-Pd**, *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(1)** и *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)**, продукт был получен с конверсией 100% (рис. 3.22а, табл. 3.5), в гидрировании *p*-Me-стирола – образцы *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)** (68%) и **G1-HMDI-Pd** (84%) (рис. 3.21а, табл. 3.5), а в гидрировании *p*-*tert*-Bu-стирола - образцы *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)** (86%), **G1-PDI-Pd** (100%) и **G1-HMDI-Pd** (100%) (рис. 3.23а, табл. 3.5).

На рис. 3.21 показано влияние поколения PAMAM дендримера на примере материала с 1,6-гексаметилендиизоцианатным линкером на конверсию и активность гидрирования стиролов. Как видно из рис. 3.21а, наибольшая конверсия наблюдалась в гидрировании над образцом **G1-HMDI-Pd**, причем она повышалась с ростом размера субстрата. Отсюда можно

сделать вывод, что конверсия прямо пропорциональна как процентному содержанию палладия, так и его поверхностной атомной концентрации, а не поколению дендримера. Худшим катализатором гидрирования стирола и его производных оказался **G3-HMDI-Pd** с наименьшим количеством металла, но он проявил наибольшую активность, TOF для которого составил 35.2 тыс. ч<sup>-1</sup>, а TOFs – 76.5 тыс. ч<sup>-1</sup>.

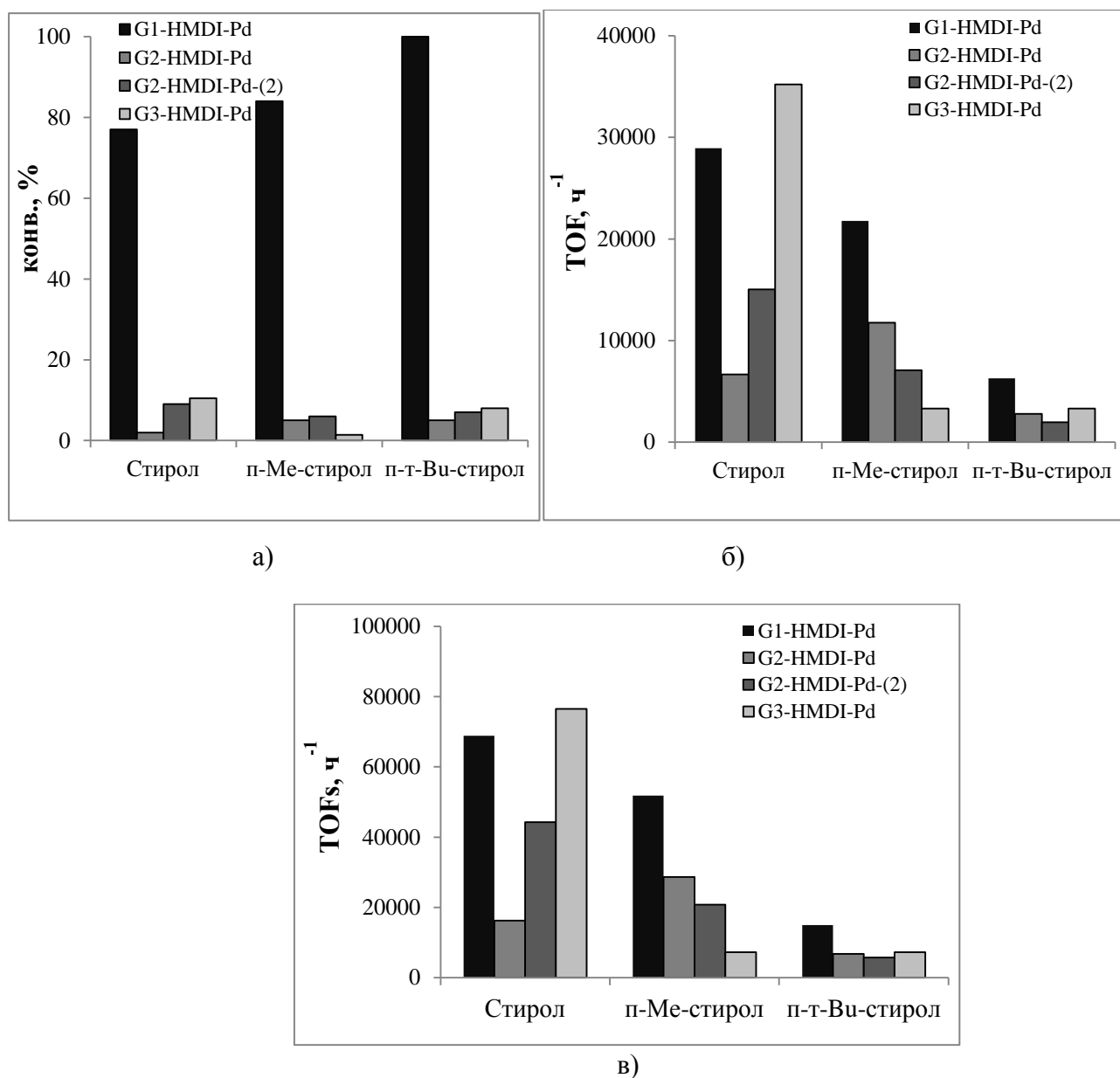


Рис. 3.21. Влияние поколения дендримера на а) конверсию и активность гидрирования субстрата (б) – TOF, в) - TOFs) для Pd-катализаторов со связующим агентом **HMDI**. Условия реакции: 1) стирол: 13.1 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) п-Ме-стирол: 9.3 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 3) п-т-Бу-стирол: 2.3 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>.

На рис. 3.22 показана аналогичная зависимость поколения ПАММ дендримера с линкером PDI, из которого видно, что подобные катализаторы плохо гидрировали именно п-Ме-стирол, что возможно было связано со стерическими препятствиями. В отличие от данного

субстрата в гидрировании стирола и *п-трет*-Бу-стирола на образцах **G1-PDI-Pd**, **G2-PDI-Pd**, **(2)** и **G2-PDI-Pd-(3)** конверсия превышала 55%, что можно объяснить оптимальным размером частиц. При этом процентное содержание металла не влияло на конверсию процесса: содержание Pd в образце **G1-PDI-Pd** и **G3-PDI-Pd** составляло 15.8% и 13.7% соответственно, а конверсия стирола – 100% и 20% соответственно. Данный эффект можно объяснить поверхностной атомной концентрацией палладия и размером частиц, поскольку во втором образце большая часть палладия находится не на поверхности, и в нем преобладают частицы меньшего размера (1.55 нм) (табл. 3.2).

Высокую активность проявили катализаторы в гидрировании стирола за счет небольшого объема молекулы субстрата, а наименьшую – в гидрировании *п-трет*-Бу-стирола, что связано со стерическими затруднениями, обусловленными наличием в структуре субстрата объемной *трет*-бутильной группы (рис. 3.22а).

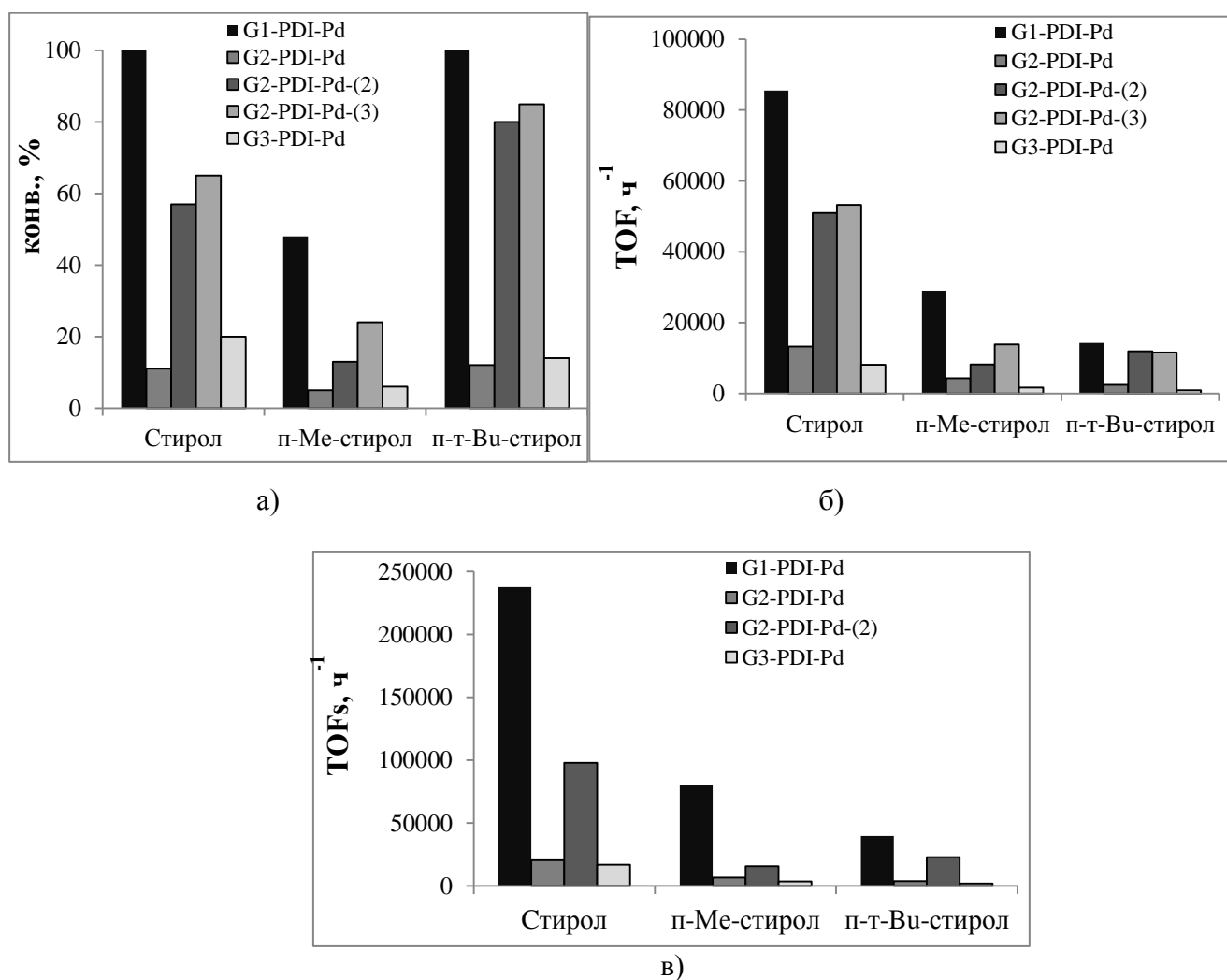
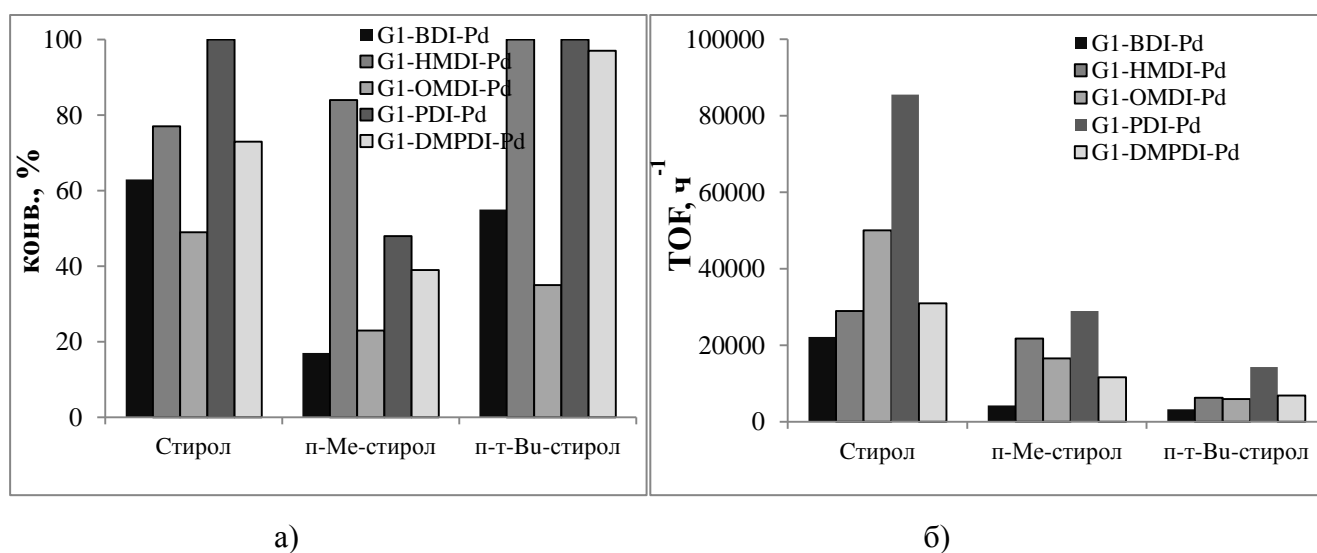
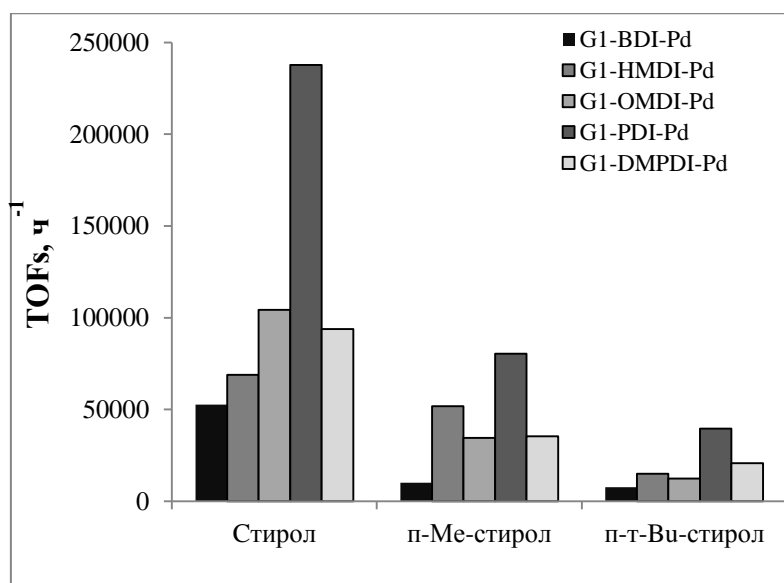


Рис. 3.22. Влияние поколения дендримера на а) конверсию и активность гидрирования субстрата (б) – TOF, в) - TOFs) для Pd-катализаторов со связующим агентом PDI. Условия реакции: 1) стирол: 13.1 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. H<sub>2</sub>; 2) п-Ме-стирол: 9.3 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. H<sub>2</sub>; 3) п-т-Бу-стирол: 2.3 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. H<sub>2</sub>.

Зависимость конверсии от субстрата в гидрировании с использованием катализаторов на основе РАМАМ дендримера 1-ого поколения с различными сшивающими агентами представлена на рис. 3.23а. Высокая конверсия была достигнута в гидрировании стиролов и его производных над катализаторами **G1-HMDI-Pd**, **G1-PDI-Pd** и **G1-DMPDI-Pd**, что обусловлено более подходящей структурой пор образцов, облегчающей подход стирольного субстрата к каталитическому центру, а также оптимальным размером наночастиц металла (2.1-2.29 нм), при этом поверхностная атомная концентрация практически не влияла на конверсию реакции. При использовании жестких линкеров, таких как PDI и DMPDI, наилучший результат был получен в гидрировании над образцом **G1-PDI-Pd**, в котором содержание Pd в два раза меньше как внутри пор, так и на поверхности, чем в образце **G1-DMPDI-Pd**. Среди всех катализаторов на основе 1-ого поколения дендримера худший результат показал образец **G1-OMDI-Pd**, что, возможно, связано с наименьшей поверхностной атомной концентрацией металла.

Также из рис. 3.23б и 3.23в видно, что наименьшую активность образцы проявляли в гидрировании *п-трет*-Бу-стирола, что обусловлено стерическими затруднениями в связи с наличием объемной *трет*-бутильной группы. По-видимому, для этих материалов существует оптимальный размер субстрата, соответствующий расстоянию между ветвями дендритной матрицы. При гидрировании стирола активность катализатора падала в ряду: **G1-PDI-Pd** >> **G1-OMDI-Pd** > **G1-DMPDI-Pd** > **G1-HMDI-Pd** > **G1-BDI-Pd**.





в)

Рис. 3.23. Влияние швивающего агента на а) конверсию и активность гидрирования субстрата (б) – TOF, в) - TOFs) для Pd-катализаторов. 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) п-Ме-стирол: 9.3 ммоль субстрата, 1м г кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) п-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 PAMAM дендримера 2-ого поколения и жесткого линкера DMPDI наиболее активным в гидрировании стирола, п-Ме-стирола и п-*трет*-Бу-стирола оказался образец *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2), TOF которого составил более 92, 44 и 13 тыс. ч<sup>-1</sup> соответственно, (табл. 3.5), что было связано с наличием в данном образце больших полостей и, как следствие, частиц большего размера (3.67 нм).

Таблица 3.5

### Гидрирование стиролов в присутствии Pd катализаторов

Катализатор	Стирол			п-Ме-стирол			п-трет-Бу-стирол		
	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOFs, ч <sup>-1</sup>	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOFs, ч <sup>-1</sup>	Конв., %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOFs, ч <sup>-1</sup>
G2-DMPDI-Pd	50	68032	170080	7	6716	16790	13	2950	7375
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(1)	100	66567	201718	25	11734	35558	53	5883	17827
<i>meso</i> -G2-DMPDI-Pd-(2)	100	92596	385817	68	44398	184991	86	13279	55329

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) п-Ме-стирол: 9.3 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>; 2) п-т-Бу-стирол: 2.3 ммоль субстрата, 1 мг кат., 80<sup>0</sup>С, 15 мин., 5 атм. Н<sub>2</sub>.

#### 3.3.1.3. Гидрирование фенилацетилена

Синтезированные в работе материалы проявили высокую активность и селективность в гидрировании фенилацетилена до стирола (схема 3.14). Высокая селективность ( $\geq 78\%$ ) при реакции в течение 15 мин сохраняется в довольно широком диапазоне конверсий (11-100%,

табл. 3.6), что делает возможным получение стирола с выходами, близкими к количественным. Исключением оказались образцы **G1-DMPDI-Pd** и **G2-PDI-Pd-(2)**, которые гидрировали субстрат до этилбензола, выход которого составлял 67 и 15%, соответственно.

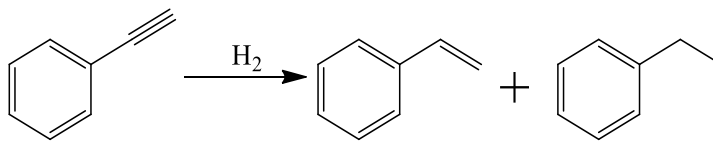


Схема 3.14. Гидрирование фенилацетилена до стирола и этилбензола.

Среди образцов на основе дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколения и сшивающего агента HMDI наилучшие результаты показал образец **G1-HMDI-Pd** (100% селективность по стиrolу при 100% конверсии), что можно объяснить как высоким общим содержанием металла, так и его высокой поверхностной атомной концентрацией, которая составляла 8.9% в отличие от 0.3%, как в случае остальных образцов. С увеличением поколения дендримера конверсия падала: **G1-HMDI-Pd** >> **G2-HMDI-Pd-(2)** > **G2-HMDI-Pd** > **G3-HMDI-Pd**. В случае образцов 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. Общее содержание металла и размер частиц, как правило, не оказали никакого влияния на конверсию. В ряду катализаторов на основе 1-ого поколения дендримера и различных линкеров конверсия падала: **G1-HMDI-Pd** > **G1-BDI-Pd** > **G1-PDI-Pd** > **G1-DMPDI-Pd** >> **G1-OMDI-Pd**, что, возможно, было связано с природой линкеров и, как следствие, размером полостей между дендритными ветвями, а также с поверхностной атомной концентрацией, которая падала в аналогичном порядке (от 8.9 до 1.2%).

Аналогичная зависимость наблюдалась и в гидрировании фенилацетилена в течение 1 ч с одной лишь разницей: при использовании образца **G1-HMDI-Pd** единственным продуктом с конверсией и селективностью 100% являлся этилбензол.

В случае катализаторов с сшивающим агентом HMDI определяющим фактором в гидрировании фенилацетилена оказалась поверхностная атомная концентрация металла, поскольку использование образцов на основе 2-ого и 3-его поколения привело к схожей конверсии в 57-60%, при том что поверхностная атомная концентрация составляла 0.3%. Конверсия падала в ряду: **G1-HMDI-Pd** >> **G2-HMDI-Pd** > **G2-HMDI-Pd-(2)** > **G3-HMDI-Pd**. Катализаторы **G2-HMDI-Pd** и **G3-HMDI-Pd** с практически равным содержанием палладия, 1.6% и 1.7% соответственно, гидрировали фенилацетилен с почти одинаковым выходом и селективностью. Из этого можно сделать вывод, что поколение дендримера не влияло на конверсию и селективность. Аналогичная зависимость конверсии от поверхностной атомной

концентрации Pd наблюдалась и в случае катализаторов с жестким линкером PDI. Среди всех катализаторов только образец **G3-PDI-Pd** гидрировал фенилацетилен в течение 1 ч с конверсией и селективностью 100%.

Наиболее активным катализатором оказался образец **G2-PDI-Pd**, TOF которого составил 26.8 тыс. ч<sup>-1</sup>, TOFs – 41.3 тыс. ч<sup>-1</sup> при гидрировании фенилацетилена в течение 15 мин и 13 тыс. ч<sup>-1</sup> - в течение 1 ч.

Таблица 3.6

**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>C, 10 атм. H<sub>2</sub>.

При гидрировании фенилацетилена над катализаторами на основе дендримера 2-ого поколения, содержащими в своей структуре жесткий линкер DMPDI, все катализаторы проявили высокую активность (табл. 3.7), что, возможно, обусловлено высокой поверхностной атомной концентрацией металла и его общим содержанием, а также наличием больших полостей и, как следствие, преобладанием крупных частиц (2.29-3.67 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%.



**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>С, 10 атм. Н<sub>2</sub>.

**3.3.1.4. Гидрирование метилакрилата (метилового эфира акриловой кислоты)**

Катализаторы на основе дендримера 2-ого поколения с жестким линкером DMPDI были испытаны в гидрировании сопряженного  $\alpha,\beta$ -непредельного субстрата – метилового эфира акриловой кислоты (табл. 3.8). Наночастицы палладия гидрировали исключительно С=C связь с образованием в качестве основного продукта метилового эфира пропиновой кислоты. За счет того, что в образцах *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) преобладают наночастицы крупного размера (до 3.67 нм), которые, в основном, находятся на поверхности катализатора, конверсия продукта составляла 100%.

Таблица 3.8

**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>С, 15 мин., 15 атм. Н<sub>2</sub>.

**3.3.1.5. Гидрирование диеновых углеводородов**

Высокую активность палладиевые катализаторы на основе дендримеров проявили и в гидрировании ряда диенов до моноенов. В гидрировании сопряженных диенов обычно протекают два конкурентных процесса: 1,2- и 1,4-присоединение водорода, также может быть получен продукт полного гидрирования – насыщенный углеводород. Так, при гидрировании 2,5-диметил-2,4-гексадиена (1) были получены 4 продукта: 2,5-диметил-гексан (2), 2,5-диметил-2-гексен (3), 2,5-диметил-3(*транс*)-гексен (4), 2,5-диметил-3(*цис*)-гексен (5), последние два из которых были образованы вследствие изомеризации двойных связей в субстрате (Схема 3.15).

Все катализаторы оказались селективны по отношению к 2,5-диметил-3(*транс*)-гексену, селективность составляет 70-77% (табл. 3.9), в отличие от промышленного катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40°C, 1 атм, гептен-1) [110], гидрирование над которым приводило к образованию продукта 1,2-присоединения, поскольку π-аллильный интермедиат, необходимый для 1,4-присоединения, из-за дополнительных алкильных групп при C=C связях в 2,5-диметил-2,4-гексадиене не может быть сформирован. Как указано в данной таблице селективность по отношению к 2,5-диметил-гексану варьируется в пределах от 0.4 до 2.6%, по отношению к 2,5-диметил-3(*цис*)-гексену – от 3 до 6%, по отношению к 2,5-диметил-2-гексену – от 18 до 24%.

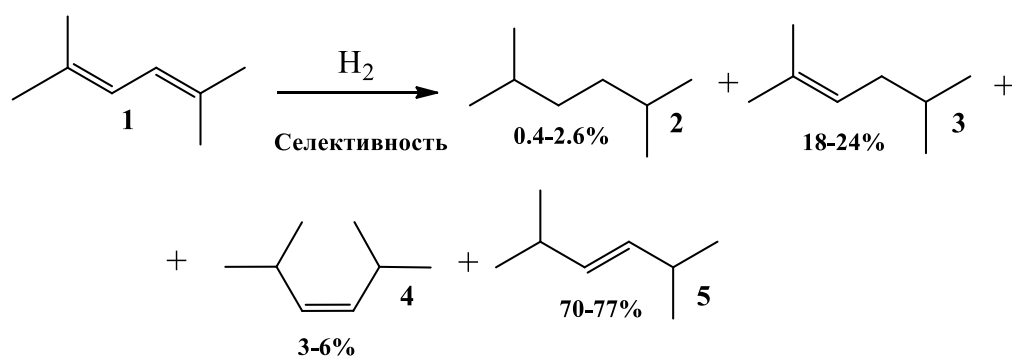


Схема 3.15. Гидрирование 2,5-диметил-2,4-гексадиена.

Таблица 3.9

**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-PDI-Pd-(3)	46	0.7	21	4	74	20159
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. H<sub>2</sub>.

При гидрировании 2,5-диметил-2,4-гексадиена с использованием катализаторов на основе ПАММ дендримера 1-ого поколения с различными сшивающими агентами конверсия падает в ряду **G1-DMPDI-Pd > G1-BDI-Pd > G1-PDI-Pd > G1-HMDI-Pd > G1-OMDI-Pd**, что,

возможно, связано с размером пор, образующихся при связывании дендримера с сшивающим агентом, и, как следствие, с размером частиц. Конверсия более 60% достигалась при использовании катализаторов с размером наночастиц металла 2.29-2.70 нм. Худший результат показал образец **G1-OMDI-Pd**, что обусловлено наименьшим общим содержанием металла и его поверхностной атомной концентрацией.

При использовании катализаторов на основе PAMAM дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколения с гибким сшивающим агентом HMDI конверсия падала в ряду: **G1-HMDI-Pd** >> **G2-HMDI-Pd-(2)** > **G3-HMDI-Pd** > **G2-HMDI-Pd**, что можно также объяснить оптимальным размером пор, образующихся при синтезе данных образцов, и влиянием размера наночастиц металла. Также резкому падению конверсии способствовало снижение поверхностной атомной концентрации Pd и его общего процентного содержания.

Аналогичная ситуация наблюдается при использовании катализаторов на основе PAMAM дендримеров 1-ого и 2-ого поколения с линкером PDI. С увеличением поколения дендримера, и как следствие, уменьшением размера пор между дендритными ветвями, конверсия падала в ряду: **G1-PDI-Pd** >> **G2-PDI-Pd-(3)** > **G2-PDI-Pd-(2)** > **G3-PDI-Pd**.

Наибольшая конверсия как среди всех катализаторов, так и среди образцов на основе 2-ого поколения дендримера и жесткого линкера DMPDI, была достигнута при использовании *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)** – 87%, также данный образец проявил и большую активность, TOF которого составил 43 тыс. ч<sup>-1</sup>. И конверсия, и селективность падала в ряду: *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(2)** > *meso*-**G2-DMPDI-Pd-(1)** > **G2-DMPDI-Pd**, что можно объяснить прямой зависимостью конверсии от поверхностной атомной концентрации палладия, оптимальным размером наночастиц, а также высокой степенью сшивки. Общее содержание металла не оказало влияния ни на конверсию, ни на активность образцов.

Среди катализаторов на основе 1-ого поколения дендримера наибольшую активность при гидрировании 2,5-диметил-2,4-гексадиена проявил образец **G1-PDI-Pd**, TOF которого составил 28 тыс. ч<sup>-1</sup>. Активность катализаторов падала в ряду: **G1-PDI-Pd** > **G1-DMPDI-Pd** > **G1-OMDI-Pd** >> **G1-BDI-Pd** > **G1-HMDI-Pd**, что, возможно, было связано с ростом стерических затруднений при координации субстрата. В случае катализаторов на основе PAMAM дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколений с сшивающим агентом HMDI согласно снижению общего количества металла и росту поколения дендримера активность увеличивалась в ряду: **G1-HMDI-Pd** < **G2-HMDI-Pd-(2)** < **G2-HMDI-Pd** < **G3-HMDI-Pd**. Обратная зависимость наблюдалась в ряду образцов с линкером PDI: активность катализаторов падала с ростом поколения PAMAM дендримера.

Материалы на основе дендример-инкапсулированных наночастиц палладия показали себя как эффективные катализаторы гидрирования дициклопентадиена, в ходе которого были



Доля продуктов диенового распада при этом не превышала 13%, за исключением образцов на основе дендримера 1-ого поколения и линкеров BDI, PDI и DMPDI, доля которой составляла 21%, 37% и 31%, соответственно, что, возможно, было связано с размером полостей между дендритными ветвями. При гидрировании над образцами *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) продуктов диенового распада не было обнаружено, что обусловлено как размером полостей, и так и преобладанием наночастиц крупного размера (3.11 и 3.67 нм).

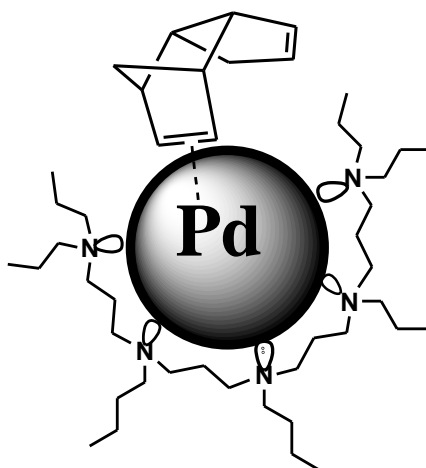


Рис. 3.24. Адсорбция дициклопентадиена на поверхности Pd наночастицы.

При использовании катализаторов на основе 1-ого поколения и различных линкеров достигалась довольно высокая конверсия, за исключением образца G1-OMDI-Pd (17%), она увеличивалась в ряду: **G1-OMDI-Pd** << **G1-DMPDI-Pd** < **G1-BDI-Pd** << **G1-HMDI-Pd** < **G1-PDI-Pd**, что, возможно, было связано с оптимальным размером частиц (2.1-2.7 нм) и поверхностной атомной концентрацией металла. Отношение *эндо*-/*экзо*-продуктов составляло от 7:1 до 23:1. В таком же порядке росла и удельная активность катализаторов.

При использовании катализаторов на основе дендримеров 1-ого, 2-ого и 3-его поколения и линкера HMDI конверсия росла в ряду: **G2-HMDI-Pd** < **G2-HMDI-Pd-(2)** < **G3-HMDI-Pd** << **G1-HMDI-Pd**, что опять же, как и в случае образцов на основе 1-ого поколения дендримера, было обусловлено значением поверхностной атомной концентрации Pd. Наибольшая селективность была достигнута в гидрировании над образцами **G1-HMDI-Pd** и **G2-HMDI-Pd-(2)** – 96% и 97% соответственно.

В случае катализаторов, дендримеры в которых были сшиты с помощью жесткого линкера PDI, наблюдалась другая зависимость, конверсия повышалась с ростом поколения дендримера в ряду: **G3-PDI-Pd** < **G2-PDI-Pd** << **G2-PDI-Pd-(2)** < **G1-PDI-Pd**, так же, как и поверхностная атомная концентрация металла. Это можно также объяснить и влиянием среднего размера частиц: в образцах **G2-PDI-Pd-(2)** и **G1-PDI-Pd** преобладали частицы

крупного размера, 1.89 и 2.49 нм соответственно, что оказалось более оптимальным, т.к. именно при гидрировании над данными образцами достигалась наибольшая конверсия. Аналогично, как и конверсия, изменялась удельная активность катализаторов.

Наилучшие результаты показали катализаторы на основе 2-ого поколения дендримера и конформационно жесткого линкера DMPDI. Конверсия падала в ряду: *meso*-G2-DMPDI-Pd-(2) > *meso*-G2-DMPDI-Pd-(1) > G2-DMPDI-Pd, как и в случае гидрирования сопряженного 2,5-диметил-2,4-гексадиена.

Худшими катализаторами в гидрировании дициклопентадиена оказались образцы G1-OMDI-Pd, G2-PDI-Pd и G3-PDI-Pd, что можно объяснить несоответствием среднего размера частиц (1.84, 1.46 и 1.55 нм) с оптимальным (2.1-2.5 нм).

Высокую селективность Pd-катализаторов на основе дендримеров в гидрировании диенов можно объяснить повышенной электронной плотностью на наночастицах металла вследствие большого числа 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).

### 3.3.1.6. Повторное использование Pd катализаторов на основе дендримеров

Исследование возможности повторного использования катализаторов на основе дендример-инкапсулированных наночастиц было проведено на примере материала G1-PDI-Pd (рис. 3.25). Продукты реакции отделяли от катализатора декантацией. В качестве растворителя использовался *n*-гексан. Повторные циклы проводились без дополнительной загрузки катализатора.

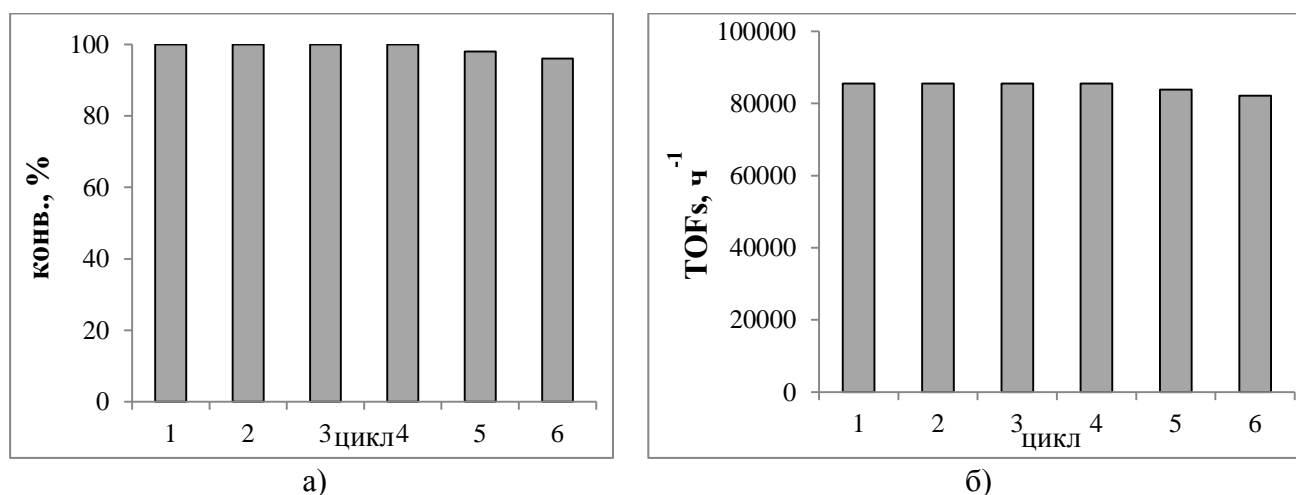


Рис. 3.25. Повторное использование G1-PDI-Pd в гидрировании стирола: а) конверсия; б) активность. Условия реакции: 13.1 ммоль субстрата, 1 мг кат, 80°C, 15 мин, 5 атм. H<sub>2</sub>.

Как видно из рис. 3.25а, при использовании **G1-PDI-Pd** конверсия стирола почти не изменяется на протяжении шести каталитических циклов, лишь после шестого цикла она снижается до 96%. Активность **G1-PDI-Pd** (рис. 3.25б) в течение шести циклов падает незначительно, после последнего цикла число оборотов реакции составило 82 тыс. ч<sup>-1</sup>.

### 3.3.2. Гидрирование непредельных и ароматических соединений в присутствии родиевых катализаторов

Материалы на основе наночастиц родия и РАМAM-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).

#### 3.3.2.1. Гидрирование гептена-1

При гидрировании терминального линейного олефина – гептена-1 (табл. 3.11) наибольшая конверсия наблюдалась при использовании катализатора **G1-HMDI-Rh-(3)** – 53%. Следует отметить, что в данной реакции образуется значительная доля изомеров. При этом максимальную активность проявляли катализаторы на основе 2-ого поколения дендримера (TOF до 3.7 тыс. ч<sup>-1</sup>). Наименее активным оказался катализатор на основе 1-ого поколения дендримера (TOF = 955 ч<sup>-1</sup>), при использовании которого гептен-1 гидрировался до гептана с конверсией всего 11%.

Таблица 3.11

#### 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°C, 1 час, 30 атм. Н<sub>2</sub>.

#### 3.3.2.2. Гидрирование фенилацетилена

В гидрировании фенилацетилена (схема 3.14, табл. 3.12) все катализаторы оказались селективными по отношению к стиrolу, причем при проведении реакции в течение 30 мин селективность составляла от 80 до 85%. При сравнении катализаторов на основе и 1-ого, и 2-ого поколения дендримера конверсия оказалась прямо пропорциональна содержанию родия в образце. Наилучшие результаты среди образцов первого поколения показал катализатор **G1-**

**HMDI-Rh-(3)** с 1.8% Rh, а среди образцов второго поколения дендримера - **G2-HMDI-Rh-(2)**. Соответственно, при увеличении времени реакции в 2 раза увеличивается конверсия (примерно в 1.6-1.7 раза) и уменьшается селективность. При гидрировании в течение 1 часа схожая конверсия наблюдалась у образцов **G1-HMDI-Rh-(2)** и **G2-HMDI-Rh-(2)**.

Наиболее активным катализатором среди материалов на основе сшитого дендримера первого поколения оказался **G1-HMDI-Rh-(1)** с TOF 16.4 и TOF<sub>s</sub> 16.5 тыс., а среди катализаторов второго поколения - **G2-HMDI-Rh-(2)** с TOF 18.5 и TOF<sub>s</sub> 24.3 тыс. соответственно (время реакции 30 мин). 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. Следует отметить, что разница в TOF<sub>s</sub> для наиболее активных катализаторов первого (**G1-HMDI-Rh-(1)**) и второго (**G2-HMDI-Rh-(2)**) поколений может быть объяснена меньшими диффузионными ограничениями при использовании катализатора на основе последнего.

Таблица 3.12

#### 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>.

#### 3.3.2.3. Гидрирование бензола

При использовании катализаторов на основе 1-ого и 2-ого поколения дендримеров с наименьшим содержанием родия (0.4 и 0.3%, соответственно) наблюдалось количественное гидрирование бензола до 100% (табл. 3.13). Следует отметить, что данная реакция плохо протекает без использования воды в качестве растворителя. В данном случае конверсия не превышала 10-15%.

Также было проведено гидрирование толуола (80<sup>0</sup>С, 2 час, 30 атм. Н<sub>2</sub>), о-ксилола и п-ксилола (80<sup>0</sup>С, 2 час, 30 атм. Н<sub>2</sub>). Катализаторы не проявили никакой активности, что можно объяснить стерическими препятствиями со стороны заместителей в бензольном кольце -



метильной группы в случае толуола, Me- и OH-групп в случае ксилолов. Гидрирование нафталина проводили в течение 6 часов при температуре 80<sup>0</sup>С, даже по истечении этого времени конверсия не превышала 1-2%.

Таблица 3.13

#### Гидрирование бензола в присутствии Rh катализаторов

Катализатор	Конверсия, %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	100	3503	5077
G2-HMDI-Rh-(1)	100	5521	7264

Условия реакции: 0.11 ммоль субстрата, 1 мг кат., 400 мкл H<sub>2</sub>O дист., 80<sup>0</sup>С, 1 час, 30 атм H<sub>2</sub>.

#### 3.3.2.4 Гидрирование фенола

Синтезированные катализаторы проявили высокую селективность в гидрировании фенола до циклогексанона. Родиевые катализаторы, как правило, обеспечивают гидрирование либо до смеси спирта и кетона [156-158], либо селективно до спирта [159]. Известен только один пример гидрирования фенола до кетона на наночастицах родия в присутствии третбутилата калия и азот-содержащих лигандов, при этом активность каталитической системы была низкой (TOF = 30 ч<sup>-1</sup>) [160].

Полученные нами катализаторы на основе РАМАМ дендримеров оказались селективными по отношению к циклогексанону при существенно большей активности. Это может быть объяснено легкой десорбцией промежуточного енола за счет образования дополнительных водородных связей с функциональными группами носителя. При сравнении катализаторов на основе 1-ого, и 2-ого поколения дендримера конверсия оказалась пропорциональна содержанию родия в образце. Максимальная конверсия среди образцов первого поколения достигалась при использовании катализатора **G1-HMDI-Rh-(3)** с 1.8% Rh, а среди образцов второго поколения дендримера – **G2-HMDI-Rh-(2)** (табл. 3.14). Следует отметить, что в условиях реакции циклогексанон не гидрируется.

Таблица 3.14

#### 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<sup>0</sup>С, 30 атм. H<sub>2</sub>.

Наиболее активным катализатором на основе сшитого дендримера первого поколения оказался **G1-HMDI-Rh-(1)** ( $\text{TOF} = 1.9$  тыс.  $\text{ч}^{-1}$  и  $\text{TOF}_s = 1.9$  тыс.  $\text{ч}^{-1}$ ), а среди катализаторов на основе дендримера второго поколения - **G2-HMDI-Rh-(2)** ( $\text{TOF} = 2.3$  тыс.  $\text{ч}^{-1}$  и  $\text{TOF}_s = 3.0$  тыс.  $\text{ч}^{-1}$ ). Максимальная активность наблюдалась для катализаторов с высокой дисперсностью, для которых размер основной массы частиц составляет около 1 нм. С ростом размера частиц снижается удельная активность в расчете на один активный центр. Следует отметить, что разница в  $\text{TOF}_s$  для наиболее активных катализаторов первого (**G1-HMDI-Rh-(1)**) и второго (**G2-HMDI-Rh-(2)**) поколений может быть объяснена меньшими диффузионными ограничениями при использовании катализатора на основе последнего.

### 3.3.2.5. Гидрирование дигидроксибензолов

Полученные катализаторы исследовали также в гидрировании двухатомных фенолов – гидрохинона, резорцина и пирокатехина (схема 3.17).

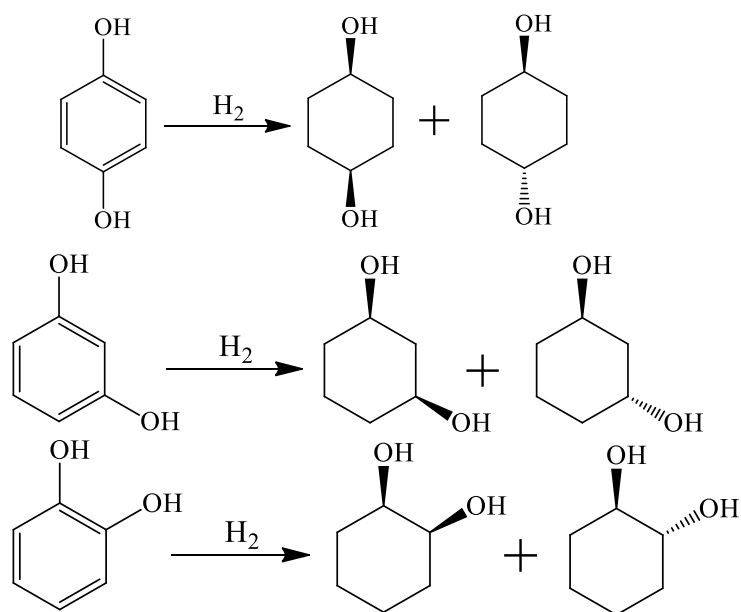


Схема 3.17. Гидрирование двухатомных фенолов (гидрохинона, резорцина, пирокатехина) до *цис*- и *транс*-циклогександиолов.

Следует отметить, что основными продуктами гидрирования в этом случае являлись соответствующие *транс*-изомеры, причем доля их падала в ряду резорцин > гидрохинон > пирокатехин. Так, она составляла 100% при образовании 1,3-циклогександиола, 97-99% - 1,4-циклогександиола и 89-91% - 1,2-циклогександиола.

При гидрировании гидрохинона до 1,4-циклогександиола также наблюдается зависимость конверсии от содержания родия в катализаторах (табл. 3.15), при этом максимальная конверсия достигалась на **G1-HMDI-Rh-(3)** – 53%. Это может быть связано с количеством металла (как общим, так и поверхностным), а также с размером частиц.

**Гидрирование гидрохинона в присутствии Rh катализаторов**

Катализатор	Конверсия, %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	31	8439	8520
G1-HMDI-Rh-(2)	51	5328	6419
G1-HMDI-Rh-(3)	53	3503	5389
G2-HMDI-Rh-(1)	27	9573	13874
G2-HMDI-Rh-(2)	33	7421	9770

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>.

Следует отметить, что с увеличением размера частиц растет удельная каталитическая активность для катализаторов на основе дендримеров второго поколения и падает для катализаторов на основе дендримеров первого поколения.

При тех же условиях резорцин гидрировался со 100%-ным выходом и 100%-ной селективностью до 1,3-*транс*-циклогександиола (схема 3.17, табл. 3.16). Возможно, для использованных катализаторов существует оптимальный размер субстрата, соответствующий расстоянию между ветвями дендритной матрицы. Даже при проведении реакции в течение 15 мин достигается практически 100% конверсия. Высокую активность показал катализатор **G2-HMDI-Rh-(1)** с TOF 35.5 тыс. ч<sup>-1</sup> и TOF<sub>s</sub> 51.4 тыс. ч<sup>-1</sup>. Как и в случае гидрирования гидрохинона образцы на основе второго поколения дендримера оказались активнее, чем на основе первого поколения.

В качестве продуктов также были обнаружены следовые количества фенола, бензола и циклогексана, что свидетельствует о возможном протекании гидрогенолиза С-О связей [157, 161].

**Гидрирование резорцина в присутствии Rh катализаторов**

Катализатор	Конверсия, %	TOF, ч <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> , ч <sup>-1</sup>
G1-HMDI-Rh-(1)	100	27209	27484
G1-HMDI-Rh-(2)	100	10363	12486
G1-HMDI-Rh-(3)	100	6610	10169
G2-HMDI-Rh-(1)	100	35455	51383
G2-HMDI-Rh-(2)	100	22410	29487

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>.

По сравнению с предыдущими субстратами пирокатехин гидрировался лишь с очень

небольшой скоростью до смеси изомерных продуктов: *транс*- и *цис*-1,2,-циклогександиолов (схема 3.17). Это можно объяснить высоким сродством родия к кислороду ОН-групп субстрата.

Наибольшая конверсия достигалась на образце **G1-HMDI-Rh-(3)** и составляла 13% при 1.8%-ном содержании родия. Основным продуктом гидрирования являлся *транс*-изомер, при этом с увеличением конверсии уменьшалось отношение *транс*-*цис*-продуктов от 10:1 до 8:1. Активность катализаторов падает в ряду **G1-HMDI-Rh-(3)** > **G1-HMDI-Rh-(2)** > **G2-HMDI-Rh-(2)** > **G1-HMDI-Rh-(1)** > **G2-HMDI-Rh-(1)**. Наименее активным оказался катализатор с меньшим содержанием металла.

### 3.3.2.6. Повторное использование Rh катализаторов на основе дендримеров

Исследование возможности повторного использования катализаторов на основе дендример-инкапсулированных наночастиц было проведено на примере материала **G1-HMDI-Rh-(3)** (рис. 3.26). Продукты реакции отделяли от катализатора декантацией. В качестве растворителя использовался *n*-гексан. Повторные циклы проводились без дополнительной загрузки катализатора.

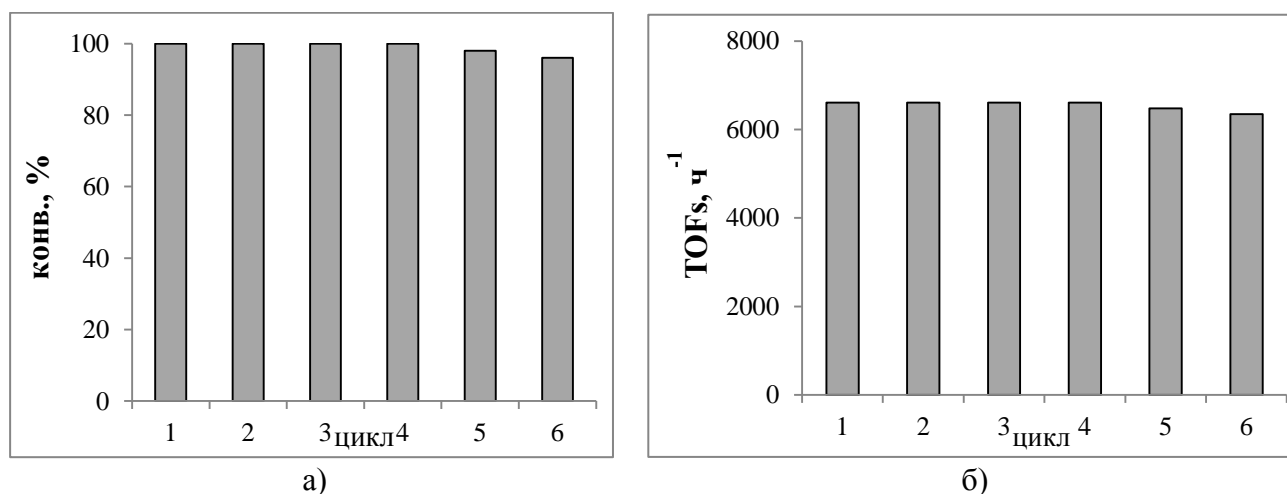


Рис. 3.26. Повторное использование **G1-HMDI-Rh-(3)** в гидрировании резцина: а) конверсия; б) активность. Условия реакции: 2.3 ммоль субстрата, 1 мг кат, 250 мкл H<sub>2</sub>O дист., 2 час, 85°C, 30 атм. H<sub>2</sub>.

Как видно из рис. 3.26а, при использовании **G1-HMDI-Rh-(3)** конверсия стирола почти не изменяется на протяжении шести каталитических циклов, лишь после шестого цикла она снижается до 96%. Активность **G1-HMDI-Rh-(3)** (рис. 3.26б) в течение шести циклов падает незначительно, после последнего цикла число оборотов реакции составило 6.3 тыс. ч<sup>-1</sup>.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1. Вещества, использованные в работе

В качестве исходных и эталонных веществ в работе были использованы реактивы: бензол  $C_6H_6$  (Иреа 2000, ЧДА); толуол  $CH_3C_6H_5$  (Химмед, ОСЧ); этилбензол  $C_2H_5C_6H_5$  (Реахим, Ч); стирол  $C_6H_5CH=CH_2$  (Aldrich,  $\geq 99\%$ ); п-метилстирол  $p-CH_3C_6H_4CH=CH_2$  (Aldrich, 96%); п-трет-бутилстирол  $p-(CH_3)_3CC_6H_4CH=CH_2$  (Aldrich, 94%); 1,4-диметилбензол  $p-CH_3-C_6H_4-CH_3$  (Реахим, Ч); 1,2-диметилбензол  $o-CH_3-C_6H_4-CH_3$  (Химмед, ХЧ); 1-гептен  $C_7H_{14}$  (Реахим, Ч); 1-октен  $C_8H_{16}$  (Реахим, Ч); диметилгексадиен-2,4  $(CH_3)_2C=CH-CH=C(CH_3)_2$  (Aldrich, 98%); дициклопентадиен  $C_{10}H_{12}$  (Aldrich, 97%); фенилацетилен (Aldrich, 98%); фенол  $C_6H_5OH$  (Реахим, Ч); фенетол  $C_6H_5OC_2H_5$  (Харьковский завод химреактивов, Ч); пирокатехин  $o-C_6H_4(OH)_2$  (Реахим, Ч); гидрохинон  $p-C_6H_4(OH)_2$  (Реахим, Высший сорт); нафталин  $C_{10}H_8$  (Реахим, Ч); 2,5-метилакрилат  $CH_2=CH-COOC_2H_5$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ); 1,2-диаминоэтан  $NH_2(CH_2)_2NH_2$  (Ferak). Их чистота контролировалась методом газо-жидкостной хроматографии.

В качестве растворителей использовали: метанол  $CH_3OH$  (Acros Organics, 99+%); этанол  $C_2H_5OH$  (Иреа 2000, ЧДА); хлороформ  $CHCl_3$  (Экос-1, Ч); тетрагидрофуран  $C_4H_8O$  (Химмед, 99,5% (ИМП)).

Хлороформ очищали перегонкой над молекулярными ситами 4 Å. Тетрагидрофуран перегоняли над гидридом кальция.

Для синтеза дендримеров и катализаторов на их основе были использованы следующие вещества: метилакрилат  $CH_2=CH-COOC_2H_5$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ); 1,2-диаминоэтан  $NH_2(CH_2)_2NH_2$  (Ferak); 1,4-диизоцианатобутан (бутилендиизоцианат)  $OCN(CH_2)_4NCO$  (Aldrich, 95%); 1,6-диизоцианатогексан (гексаметилендиизоцианат)  $OCN(CH_2)_6NCO$  (Aldrich,  $\geq 98\%$ ); 1,8-диизоцианатооктан (октаметилендиизоцианат)  $OCN(CH_2)_8NCO$  (Aldrich,  $\geq 98\%$ ); 1,4-диизоцианатобензол (п-фенилендиизоцианат)  $p-OCN-C_6H_4-NCO$  (Aldrich, 98%); 3,3'-диметокси-4,4'-бифенилендиизоцианат  $p-(H_3COC_6H_3NCO)_2$  (Aldrich, tech., 85%); поли(этиленгликоль)-блок-поли(пропиленгликоль)-блок-поли(этиленгликоль) (Pluronic 123)  $(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_x$ ,  $M_n \approx 5800$  (Aldrich); ацетат палладия (II)  $Pd(OAc)_2$ , (Aldrich, 99,9%); хлорид родия (III)  $RhCl_3 \cdot 4H_2O$  (Aldrich, 99,9%); тетрагидридоборат натрия  $NaBH_4$  (Aldrich,  $\geq 98\%$ ).

Их применяли без дополнительной очистки.

## 4.2. Приборы и методы

### *Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса*

Анализ методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) проводили на приборе “Avance Bruker” с рабочей частотой 400,13 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$  (м.д.) относительно TMS (0.00 м.д.). Для водных растворов в качестве стандарта использовали DSS (3-(триметилсилилпропансульфокислота,  $\delta$  0.015 м.д.).

В качестве растворителя использовали D<sub>2</sub>O, DMSO-d<sub>6</sub>.

### *Газо-жидкостная хроматография*

Для анализа субстратов и продуктов реакции был использован газовый хроматограф ChromPack CP9001 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 30 м\*0,2 мм с привитой фазой SE-30. Хроматограммы записывались и анализировались на компьютере с использованием программы Maestro 1.4.

Конверсия определялась по изменению относительной площади (в %) пиков субстрата и продуктов.

Условия анализа приведены в таблице 4.1:

Таблица 4.1

### **Условия анализа методом ГЖХ**

Температура колонки: 250 <sup>o</sup> C							
Газ-носитель: азот; объемная скорость потока: 30 мл/мин							
Группы субстратов:	Гексе- новая	Окте- новая	Стироль- ная	Дициклопен- тадиеновая	Феноль- ная	Фенилаце- тиленовая	Гидрохи- ноновая
Температура детектора, <sup>o</sup> C	250	250	250	250	250	250	320
Температура инжектора, <sup>o</sup> C	150	250	250	250	250	250	320
Начальная температура, <sup>o</sup> C	35	45	60	35	50	60	60
Конечная температура, <sup>o</sup> C	35	165	220	220	220	220	220
Скорость нагрева, <sup>o</sup> C/мин	0	5	10	10	5	10	10
Начальное время, мин	20	10	5	15	10	10	5
Конечное время, мин	1	1	10	10	5	5	20

\* Субстраты объединены в группы на основе температур кипения. Субстраты и продукты реакции, принадлежащие одной группе, анализируются на одной и той же температурной программе.

*Гексеновая группа* ( $t_R$ , мин): бензол (7.46), 1,4-циклогексадиен (7.41), циклогексан (7.71), 1,3-циклогексадиен (7.80), циклогексен (8.34); 1-гептен (9.09), н-гептан (9.72), изогептены (9.61; 10.02; 10.49).

*Октеновая группа* ( $t_R$ , мин): 1-октен (12,43), н-октан (13,14), изо-октены (12,76; 12,94; 13,35; 13,76).

*Стирольная группа* ( $t_R$ , мин): 2,5-диметил-2,4-гексадиен (9,76), 2,5-диметил-2-гексен (6,46); 2,5-диметилгексан (6,83), 2,5-диметил-3(цис)-гексен (7,20), 2,5-диметил-3(транс)-гексен (7,46); о-ксилол (10.3), цис-1,2-диметилгексан (8.1), транс-1,2-диметилгексан (8.8); п-ксилол (9.7), цис-1,4-диметилгексан (7.7), транс-1,4-диметилгексан (8.3); толуол (7,34), метилциклогексан (6,67); стирол (10,17), этилбензол (9,47), этилциклогексан (9,01); фенетол (12.5), этоксициклогексан (11.1); п-метилстирол (13,04), п-метилэтилбензол (11,99); фенол (14.8), циклогексанол (10.1), циклогексанон (9.7); п-трет-бутилстирол (17,54), п-трет-бутилэтилбензол (16,59); пирокатехин (18.2), цис-1,2-циклогександиол (16.6), транс-1,2-циклогександиол (17.4); нафталин (16.6), тетралин (16.2), цис-декалин (15.3), транс-декалин (14.1).

*Фенилацетиленовая группа* ( $t_R$ , мин): этилбензол (11,93), фенилацетилен (12,74), стирол (13,12).

*Дициклопентадиеновая группа* ( $t_R$ , мин): циклопентадиен (4,12), циклопентен (4,68), циклопентан (4,72), *эндо*-дициклопентадиен (25,46), *экзо*-дициклопентадиен (25,84), *эндо*-дициклопентадиен (25,46), *экзо*-дициклопентадиен (25,84),

*Гидрохиноновая группа* ( $t_R$ , мин): гидрохинон (20.4), цис-1,4-циклогександиол (18.8), транс-1,4-циклогександиол (19.7).

*Фенольная группа* ( $t_R$ , мин): резорцин (18.7), цис-1,3-циклогександиол (16.6), транс-1,3-циклогександиол (17.2).

#### *Анализ методом Maldi*

Масс-спектры регистрировались на приборе Bruker Auto-Flex с время-пролетным детектором. Анализ проводился в режиме регистрации положительных ионов. Пробы готовили в дистиллированной воде с концентрацией ~ 10 мг/мл.

#### *Анализ методом ГХ-МС*

Подтверждение структур субстратов и продуктов каталитических реакций соединений проводилось методом ГХ-МС. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе «Finnigan-MAT-1125» при энергии ионизации 80эВ. Для хроматографического продуктов использовали стеклянную капиллярную колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, с неподвижной фазой SE-30 (5%) при программировании температуры анализа 70-200°C.

#### *Инфракрасная спектроскопия*

Анализ методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованиями был выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

### *Просвечивающая электронная микроскопия*

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA.

### *Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия*

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили при помощи электронного прибора Kratos Axis Ultra DLD, оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода (Al Ka = 1486,6 эВ с топом анализатором) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода N 1s с энергией связи 285,0 эВ.

### *Атомно-эмиссионная спектроскопия*

Количественное определение палладия в образцах было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с помощью прибора IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp., USA) с радиальным и аксиальным наблюдением. При длинах волн 310 и 95,5 нм.

### *Твердотельная ЯМР спектроскопия*

Анализ методом твердотельной ЯМР спектроскопии (CPMAS) на ядрах  $^{13}\text{C}$  проводили на приборе "Varian NMR Systems" при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения, равной 10 кГц.

### *Низкотемпературная адсорбция азота*

Изотермы адсорбции/десорбции азота были записаны при температуре 77К с помощью прибора Gemini VII 2390. Перед измерениями образцы были дегазированы при температуре 105 °С в течение 3-4 часов. Для расчета площади поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) был использован метод Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) 0.04 – 0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены, исходя из адсорбционных ветвей изотерм с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН). Суммарный объем пор ( $V_{\text{T}}$ ) был определен, исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0$  0.995.



### 4.3. Методики синтеза дендримеров и материалов на их основе

#### 4.3.1. Получение $G = -0.5$ генерации ПАМАМ дендримера со сложноэфирными конечными группами ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub>

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником и системой для продувки аргона через реакционную смесь поместили 37 мл (35 г, 0.407 моль) метилового эфира акриловой кислоты и 20 мл обезвоженного над ситами метанола. Реакционную смесь охлаждали до 0°C и, при перемешивании, в токе аргона по каплям прибавляли раствор 5.5 мл (5 г, 0.083 моль) 1,2-диаминоэтана в 20 мл метанола. Прибавление вели в течение 2-х часов. Выдерживали реакционную смесь еще в течение 30 мин при 0°C после окончания прибавления. После чего охлаждение и ток аргона убрали и вели перемешивание реакционной смеси в закрытой колбе при комнатной температуре в течение 24 часов. Метанол и непрореагировавший метилакрилат упаривали при 45°C на роторном испарителе. Остатки растворителя и метилакрилата упаривали в течение 24 часов при 50°C в вакууме масляного насоса при 0.2 мм рт. ст. Получили 28.78 г конечного продукта в виде вязкой слегка желтоватой маслянистой жидкости. Выход ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub> составил 85.5%.

<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 2.37 (т, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 8H NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 2.56 (т, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 3.56 (с, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 32.45 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 49.61 (с, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 51.47 (с, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 51.83 (с, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 172.81 (с, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>).

M/z: 202 ([1/2 ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>); 224 ([1/2 ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub><sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>]<sup>2+</sup>); 233 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 305 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>2</sub>(COOH)]); 319 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>3</sub>]); 327 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>2</sub>(COOH) + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 341 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>3</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 368 ([ПАМАМ(COOH)<sub>4</sub> + H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 377 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>]); 391 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>3</sub>COOH]); 399 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 405 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub>]); 413 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>3</sub>COOH + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 421 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>3</sub>COOH + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 427 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 435 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 443 ([ПАМАМ(COOMe)<sub>4</sub> + K<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

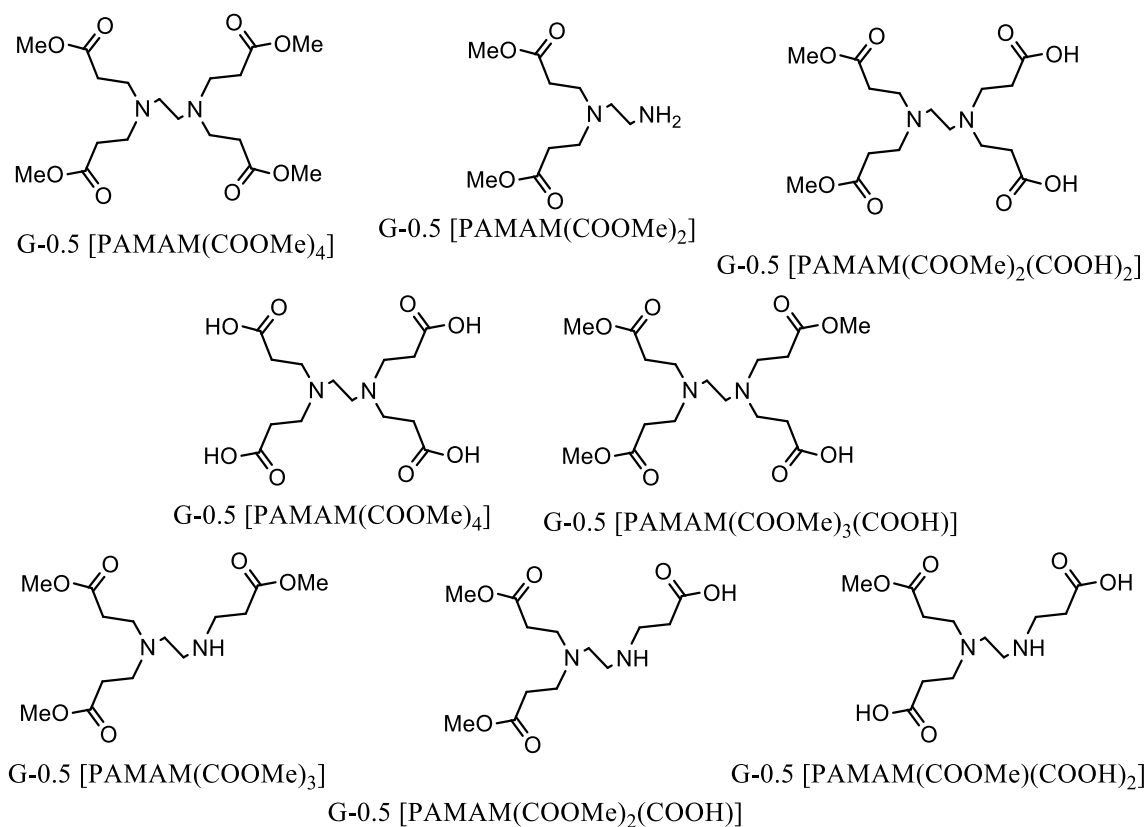


Рис. 4.1. Дефектные структуры дендримера  $G-0.5 PAMAM(COOMe)_4$ .

#### 4.3.2. Получение $G = 0$ генерации PAMAM дендримера с аминными конечными группами $PAMAM(NH_2)_4$

В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником и системой для продувки аргона через реакционную смесь помещали 8.5 мл (7.5 г, 0.125 моль) 1,2-диаминоэтана и 10 мл обезвоженного над ситами метилового спирта. Реакционную смесь охлаждали до  $0^\circ C$  и, при перемешивании, в токе аргона по каплям прибавляли раствор 10 г  $G-0.5 PAMAM(COOMe)_4$  (0.025 моль) в 20 мл сухого метанола. В ходе прибавления следили, чтобы температура не поднималась выше  $40^\circ C$ . После окончания прибавления охлаждение и ток аргона убирали и вели перемешивание реакционной смеси в закрытой колбе при комнатной температуре в течение 96 часов. Метанол и частично этилендиамин упаривали на ротормном испарителе при  $40^\circ C$ . Этилендиамин удаляли, используя азеотропную смесь с толуолом и метанолом 9:1 (3\*50 мл смеси, упаривание на ротормном испарителе). Остатки толуола удаляли, используя азеотропную смесь с метанолом (3\*50 мл метанола, упаривание на ротормном испарителе). Остатки метанола упаривали в течение 48 часов при  $40^\circ C$  в вакууме масляного насоса при 0.2 мм рт. ст. Получили 12.6 г конечного продукта в виде вязкой желтоватой маслянистой жидкости. Выход  $PAMAM(NH_2)_4$  составил 99%.

$^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 2.21 (т, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 2.38 (с, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.50 (т, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 2.59 (ушир. т, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 3.03 (т, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 7.59 (кв, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 33.14 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 40.46 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 41.79 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 49.68 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 50.52 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 173.63 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ).

M/z: 258 ( $[\text{1/2 PAMAM}(\text{NH}_2)_4]^+$ ); 368 ( $[\text{PAMAM}(\text{COOH})_4 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]^+$ ); 425 ( $[\text{PAMAM}(\text{NH}_2)_3 + \text{Na}^+]^+$ ); 457 ( $[\text{1}]$ ); 479 ( $[\text{1} + \text{Na}^+]^+$ ); 517 ( $[\text{PAMAM}(\text{NH}_2)_4]$ ); 539 ( $[\text{PAMAM}(\text{NH}_2)_4 + \text{Na}^+]^+$ ); 553 ( $[\text{PAMAM}(\text{NH}_2)_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$ ); 995 ( $[\text{2} + \text{Na}^+]^+$ ).

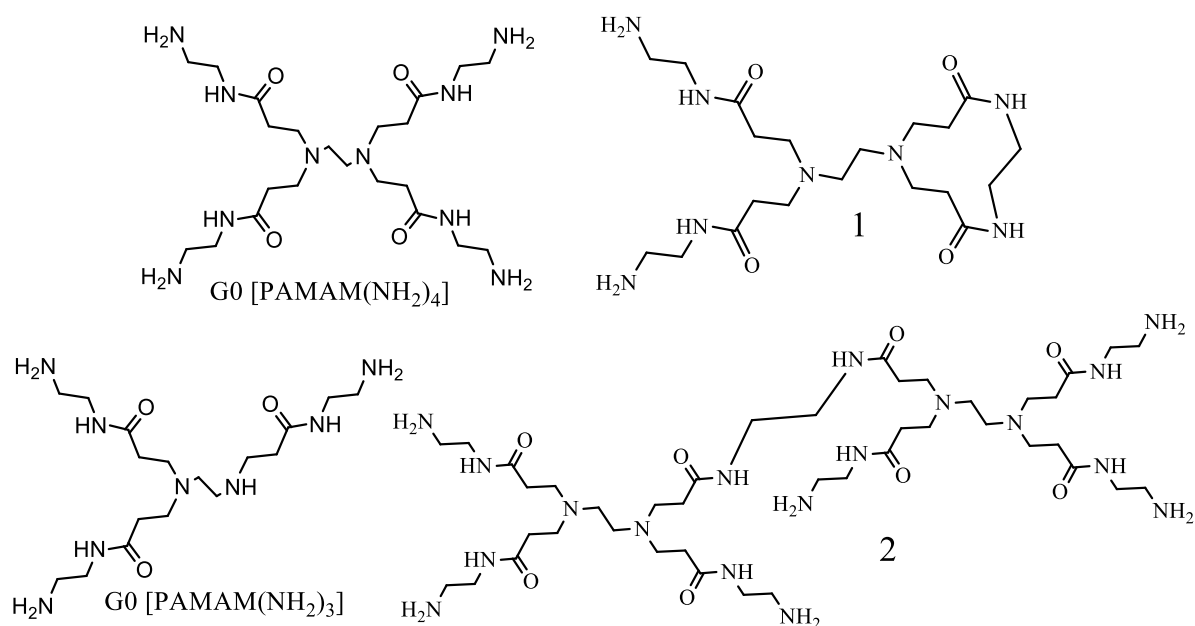


Рис. 4.2. Дефектные структуры дендримера G0 ПАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

#### 4.3.3. Получение $G = 0.5$ генерации ПАМАМ дендримера со сложноэфирными конечными группами ПАМАМ(COOMe)<sub>8</sub>

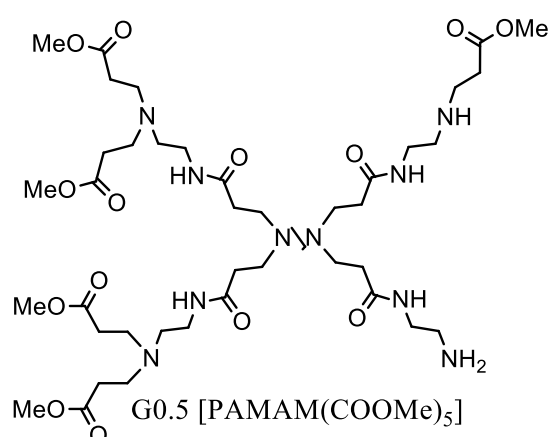
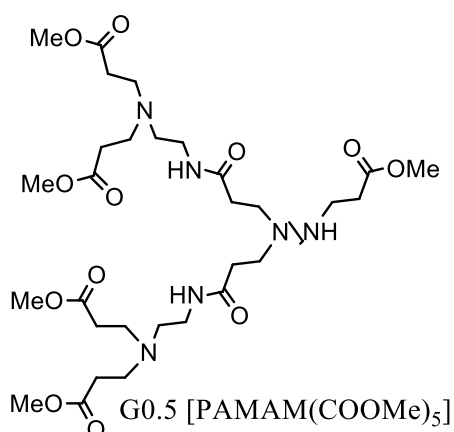
Синтез осуществлялся по методике, аналогичной 4.3.1. В качестве исходных веществ были взяты 20.6 мл (19.7 г, 0.229 моль) метилового эфира акриловой кислоты в 30 мл метанола и 12.2 г G0 star-ПАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (0.023 моль) в 30 мл метанола. Полученное вещество представляло собой вязкую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Выход ПАМАМ(COOMe)<sub>8</sub> составил 27.33 г (95.4%).

$^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 2.17 (д, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 2.38 (ушир. м, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 16H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ; 4H  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ; 2.51 (ушир. м, 4H  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 2.64 (ушир. м, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 2.64 (ушир. м, 4H,

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ; 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ );  
 2.71 (4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 4H,  
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 3.08 (ушир. м, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$ -  
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 3.56 (с, 24H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 7.19 (м,  
 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 32.54 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 33.64  
 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 37.09 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ -  
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 49.32 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 50.18 (с,  
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 51.58 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 51.79 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ -  
 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 52.72 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 172.87  
 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ); 171.61 (с,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$ -  
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ );

M/z: 202 ([1/2 PAMAM(COOMe) $_4$ ] $^+$ ); 243 ([1/2 PAMAM(COOMe) $_4$  + Na $^+$  + H $^+$  + H $_2$ O] $^{2+}$ );  
 273 ([PAMAM(COOMe) $_2$  + H $^+$  + Na $^+$  + H $_2$ O] $^{2+}$ ); 291 ([PAMAM(COOMe) $_2$  + H $^+$  + Na $^+$  + 2H $_2$ O] $^{2+}$ );  
 305 ([PAMAM(COOMe) $_2$  + H $^+$  + 4H $_2$ O] $^+$ ); 341 ([PAMAM(COOMe) $_3$  + Na $^+$ ] $^+$ ); 452  
 ([PAMAM(COOMe) $_4$  + 3 H $_2$ O]); 623 ([1/2 PAMAM(COOMe) $_8$  + Na $^+$ ] $^{2+}$ ); 687 ([PAMAM(COOMe) $_4$   
 + H $^+$  + 3H $_2$ O] $^+$ ); 709 ([PAMAM(COOMe) $_4$  + H $^+$  + Na $^+$  + 3H $_2$ O] $^{2+}$ ); 723 ([PAMAM(COOMe) $_4$  + K $^+$   
 + 3H $_2$ O] $^+$ ); 773 ([PAMAM(COOMe) $_5$  + H $^+$  + 3H $_2$ O] $^+$ ); 795 ([PAMAM(COOMe) $_5$  + H $^+$  + Na $^+$   
 + 3H $_2$ O] $^+$ ); 913 ([3 + Na $^+$  + 5H $_2$ O] $^+$ ); 999 ([PAMAM(COOMe) $_5$  + 3H $_2$ O]); 1085 ([PAMAM(COOMe) $_6$   
 + 3H $_2$ O]); 1157 ([PAMAM(COOMe) $_7$  + K $^+$ ] $^+$ ).



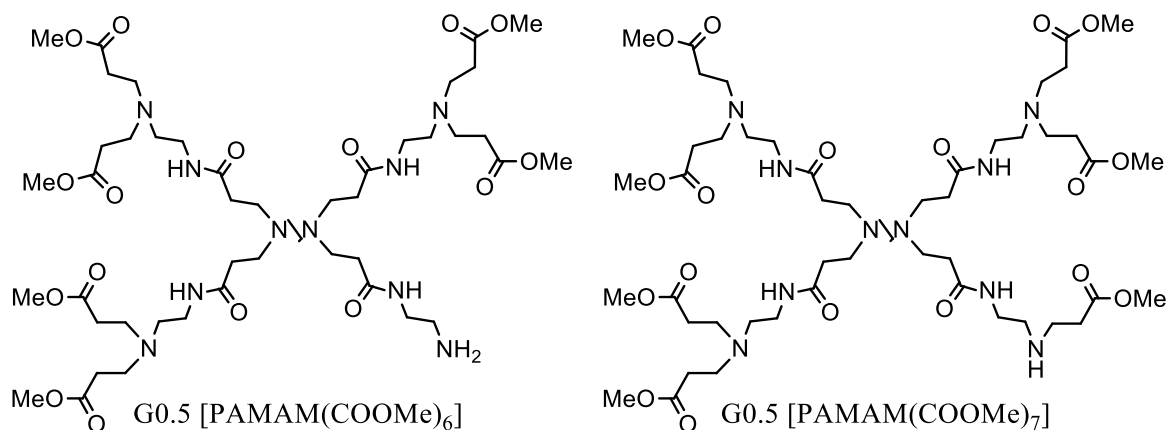


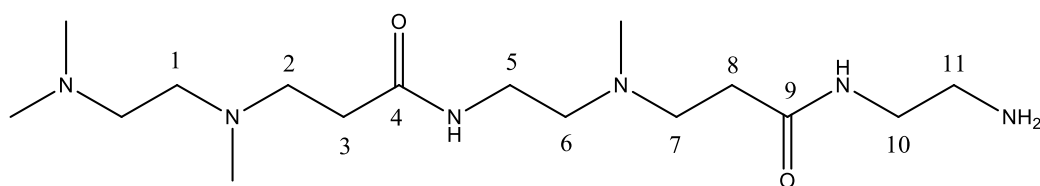
Рис. 4.3. Дефектные структуры дендримера G0.5 PAMAM(COOMe)<sub>8</sub>.

#### 4.3.4. Получение $G = 1$ генерации PAMAM дендримера с аминными конечными группами PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>

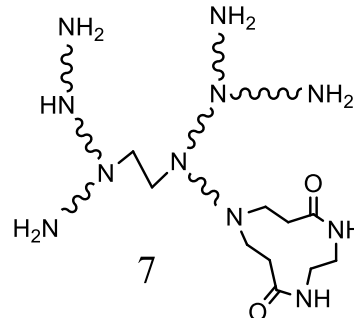
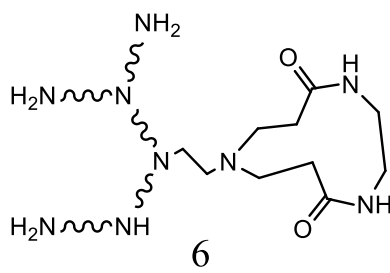
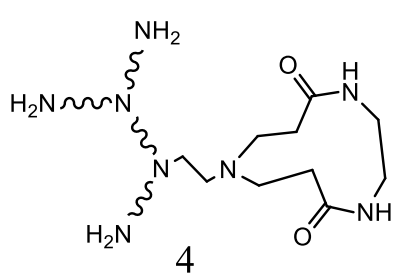
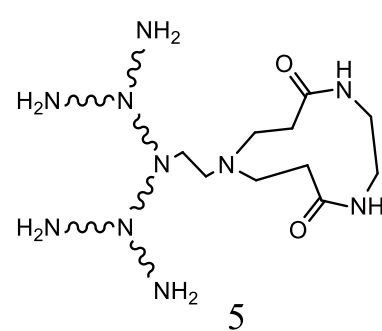
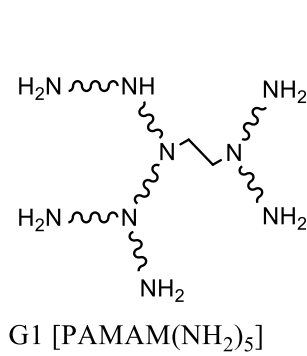
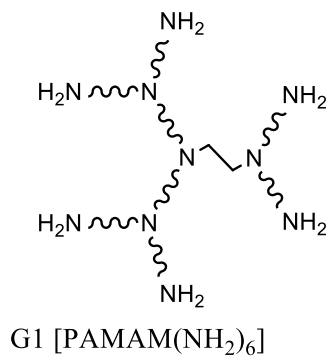
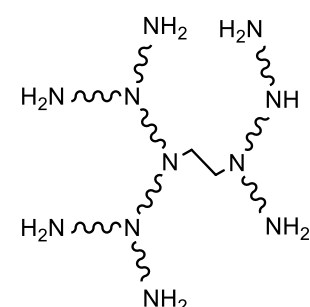
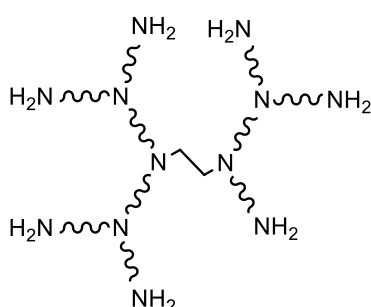
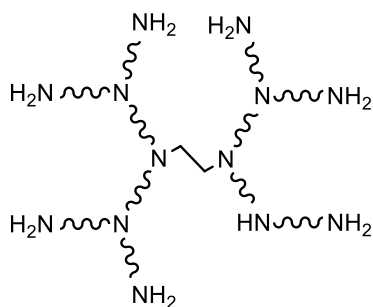
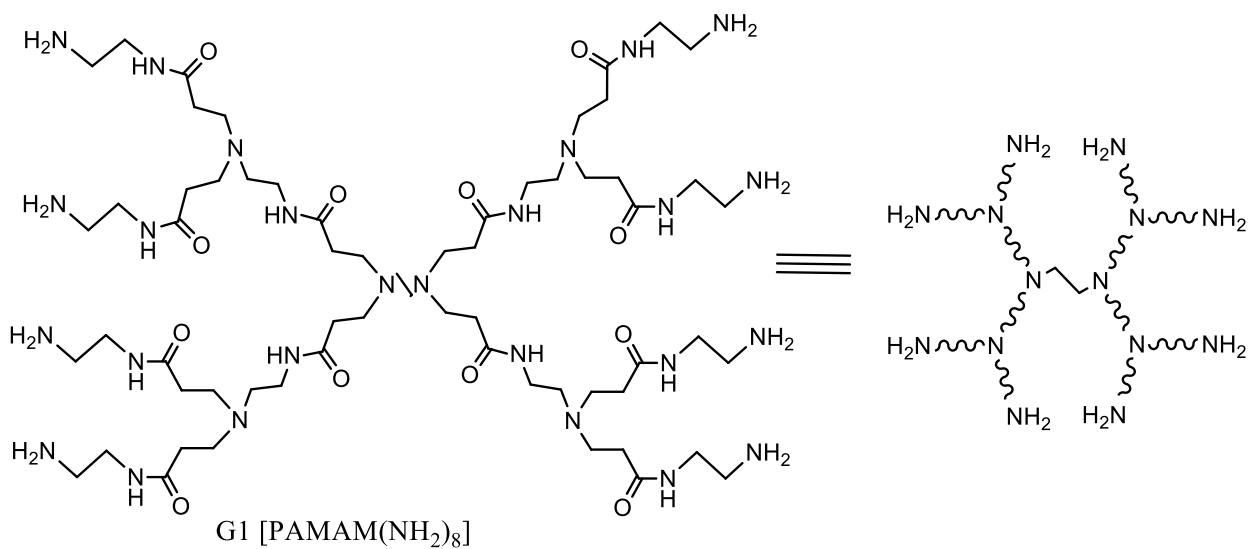
Синтез осуществлялся по методике, аналогичной 4.3.2. В качестве исходных веществ были взяты 13 мл (12 г, 0.199 моль) 1,2-диаминоэтана в 20 мл метанола и 10 г G0.5 PAMAM(COOMe)<sub>8</sub> (0.008 моль) в 30 мл метанола. Полученное вещество представляло собой вязкую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Выход PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> составил 11 г (92.7%).

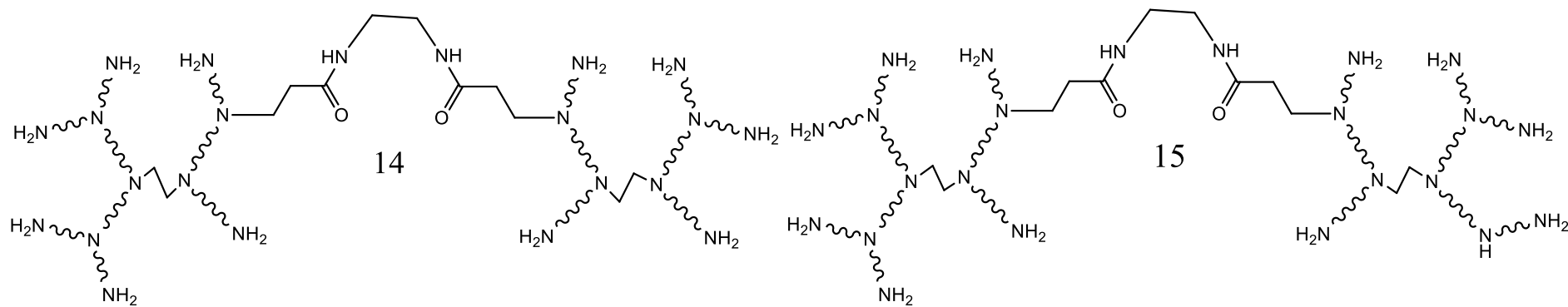
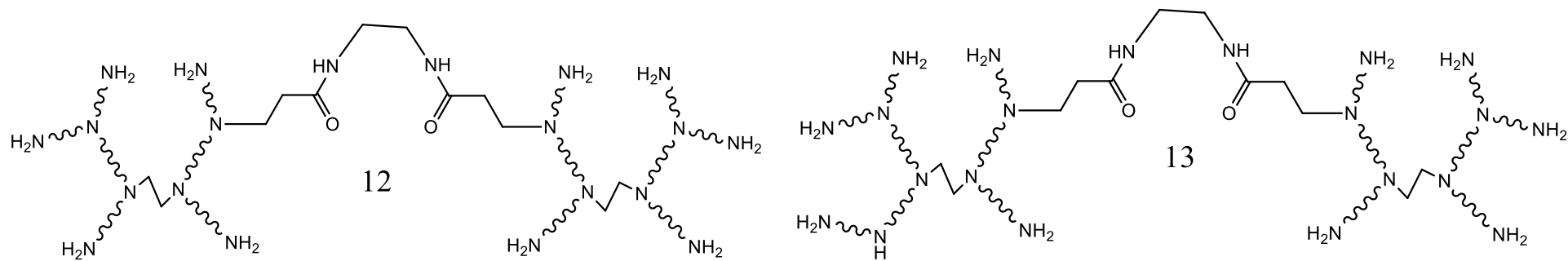
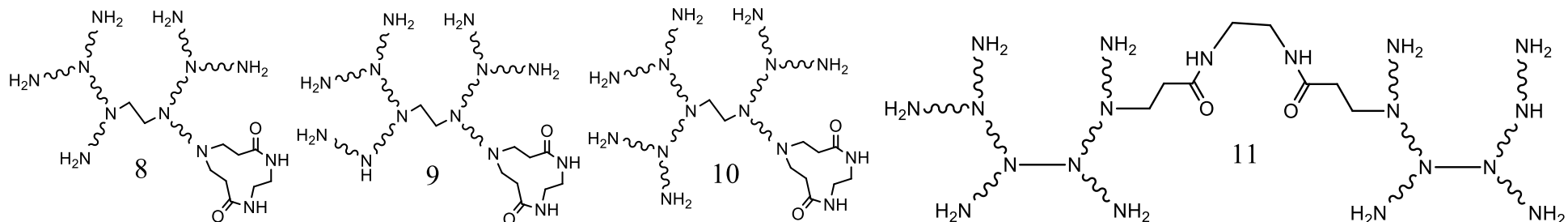
<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 2.22 (м, 8H, **H3**; 16H, **H8**); 2.38 (ушир. с, 4H, **H1**); 2.50 (т, 8H, **H6**); 2.61 (м, 8H, **H2**; 16H, **H7**); 3.03 (т, 15H, **H11**); 3.08 (т, 8H, **H5**); 3.14 (с, 16H, **H10**); 7.11 (кв, **NH**); 8.02 (м, **NH<sub>2</sub>**).

<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 33.17 (**C3**, **C8**); 35.68 (**C5**); 40.51 (**C11**); 41.82 (**C10**); 48.87 (**C2**); 49.61 (**C7**); 50.54 (**C1**); 52.16 (**C6**); 173.32 (**C4**); 173.56 (**C9**).



M/z: 540 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 708 ([4 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 768 ([1/2 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> + 3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 882 ([6 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 936 ([5 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 996 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1050 ([7 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1110 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1164 ([8 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1224 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1278 ([9 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1338 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1392 ([10 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1452 (PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1620 ([11 + Na<sup>+</sup> + 3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 1735 ([12 + Na<sup>+</sup> + 3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 1795 ([13 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 1849 ([13 + Na<sup>+</sup> + 3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 1909 ([14 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 2024 ([15 + Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 2076 ([15 + Na<sup>+</sup> + 3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 2230 ([16]); 2343 ([17]).





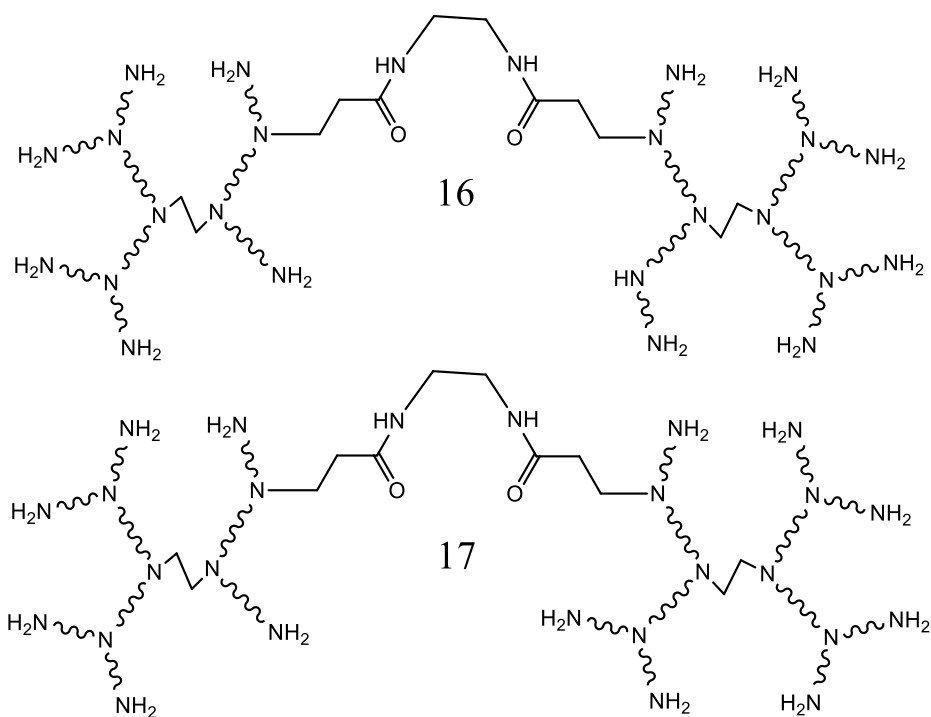


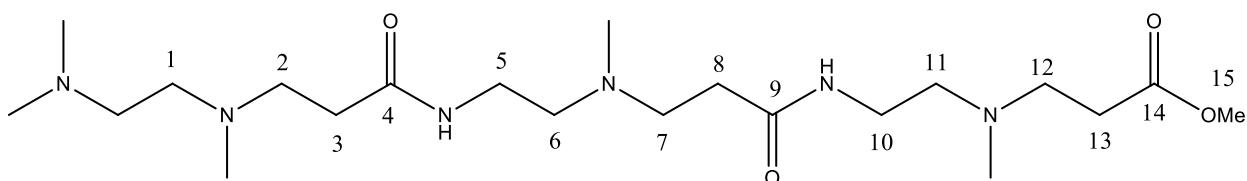
Рис. 4.4. Дефектные структуры дендримера G1 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.

#### 4.3.5. Получение $G = 1.5$ генерации PAMAM дендримера со сложноэфирными конечными группами PAMAM(COOMe)<sub>16</sub>

Синтез осуществлялся по методике, аналогичной 4.3.1. В качестве исходных веществ были взяты 11.7 мл (10.7 г, 0.129 моль) метилового эфира акриловой кислоты в 30 мл метанола и 10.9 г G1 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (0.008 моль) в 30 мл метанола. Полученное вещество представляло собой вязкую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Выход PAMAM(COOMe)<sub>16</sub> составил 17.46 г (81.6%).

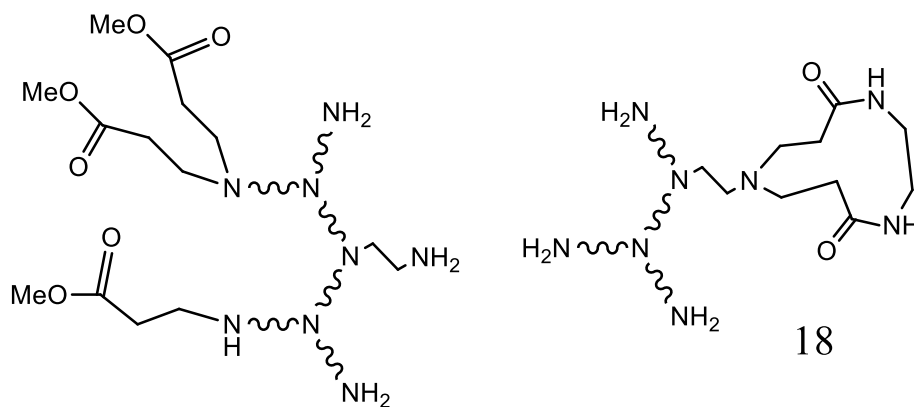
<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 2.17 (м, 8H, **H3**; 10H, **H8**); 2.39 (ушир. м, 6H, **H8**; 32H, **H13**; 4H, **H1**; 16H, **H11**; 6H, **H6**); 2.66 (м, 2H, **H6**; 8H, **H2**; 32H, **H12**; 10H, **H7**); 3.05 (ушир. м, 6H, **H7**; 8H, **H5**; 4H, **H10**); 3.33 (с, 5H, **H10**); 3.56 (с, 7H, **H10**; 46H, **H15**); 7.64 (кв, **NH**); 7.73 (м, **NH**).

<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 32,46 (**C3**, **C8**); 33,64 (**C13**); 37,10 (**C5**, **C10**); 49,32 (**C12**); 49,61 (**C2**, **C7**); 50,18 (**C1**); 51,57 (**C15**); 51,81 (**C6**); 52,71 (**C11**); 171,61 (**C14**); 172,08 (**C9**); 172,86 (**C4**).

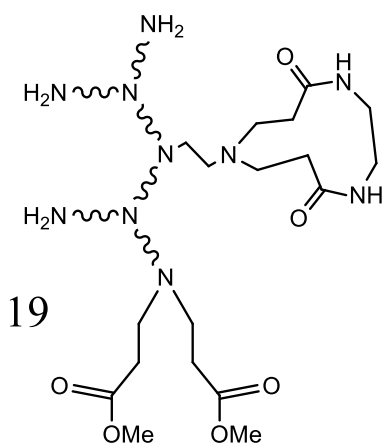




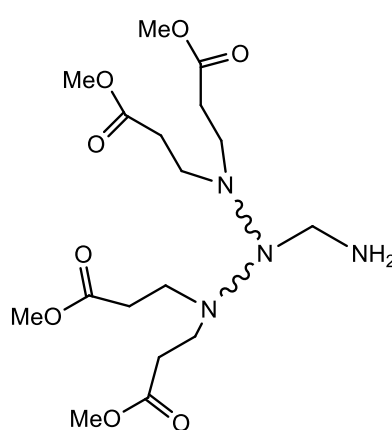
M/z: 688 ([PAMAM(COOMe)<sub>4</sub> + K<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O]); 760 ([PAMAM(COOMe)<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O]); 964 ([PAMAM(COOMe)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>]); 1049 ([18 + H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>]); 1122 ([19 + 2H<sub>2</sub>O]); 1274 ([20 + H<sub>2</sub>O]); 1360 ([21 + H<sub>2</sub>O]); 1433 ([PAMAM(COOMe)<sub>8</sub> + H<sup>+</sup>]); 1518 ([PAMAM(COOMe)<sub>9</sub> + H<sup>+</sup>]); 1602 ([22]).



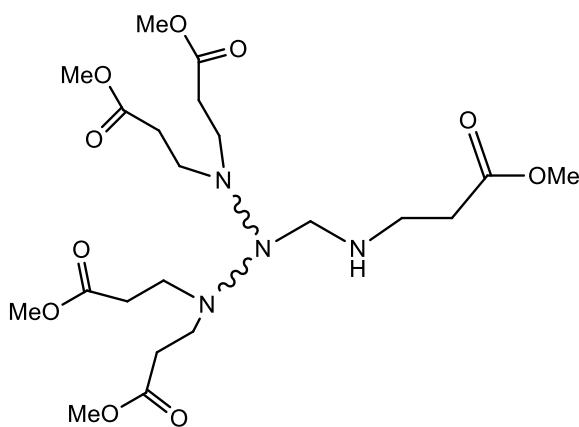
G1.5 [PAMAM(COOMe)<sub>3</sub>]



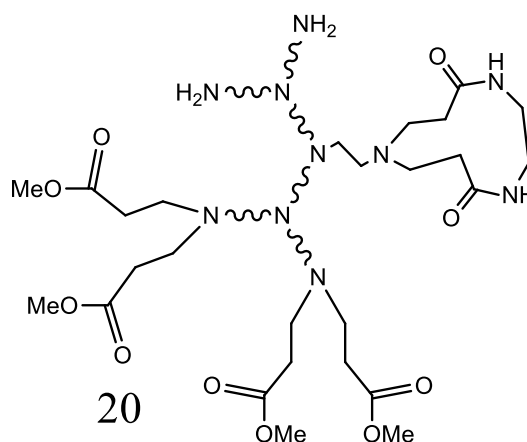
19



G0.5 [PAMAM(COOMe)<sub>4</sub>]



G0.5 [PAMAM(COOMe)<sub>5</sub>]



20

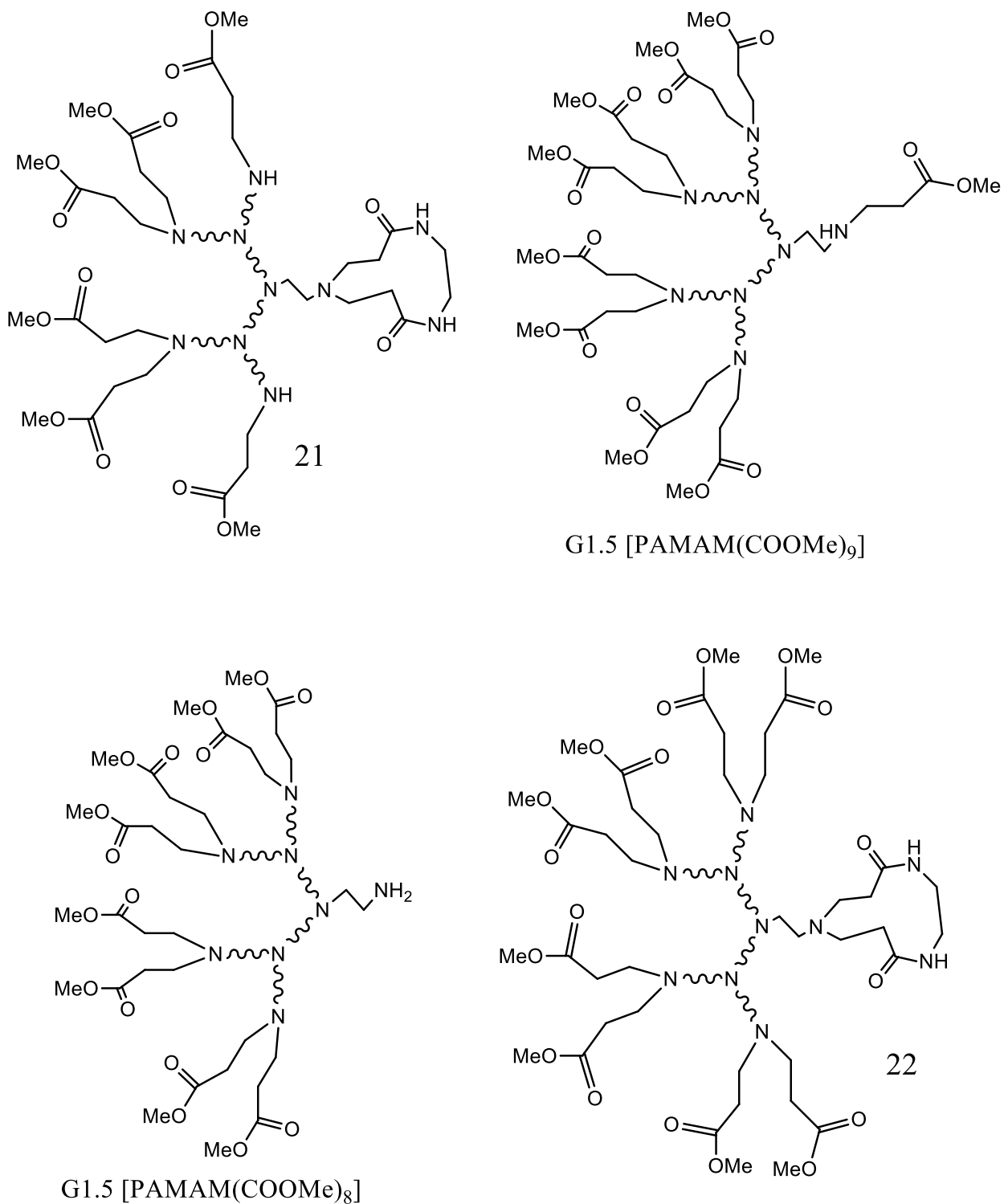


Рис. 4.5. Дефектные структуры дендримера G1.5 PAMAM(COOMe)<sub>16</sub>.

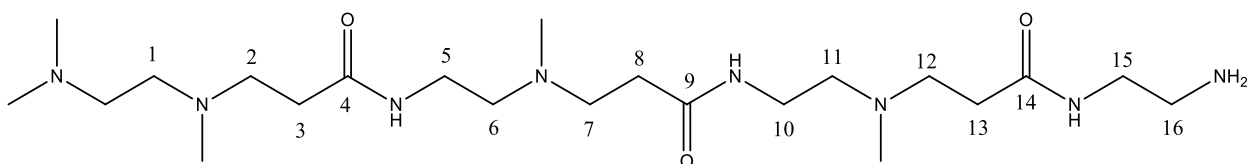
#### 4.3.6. Получение G = 2 генерации PAMAM дендримера с аминными конечными группами PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>

Синтез осуществлялся по методике, аналогичной 4.3.2. В качестве исходных веществ были взяты 11.8 мл (10.7 г, 0.178 моль) 1,2-диаминоэтана в 20 мл метанола и

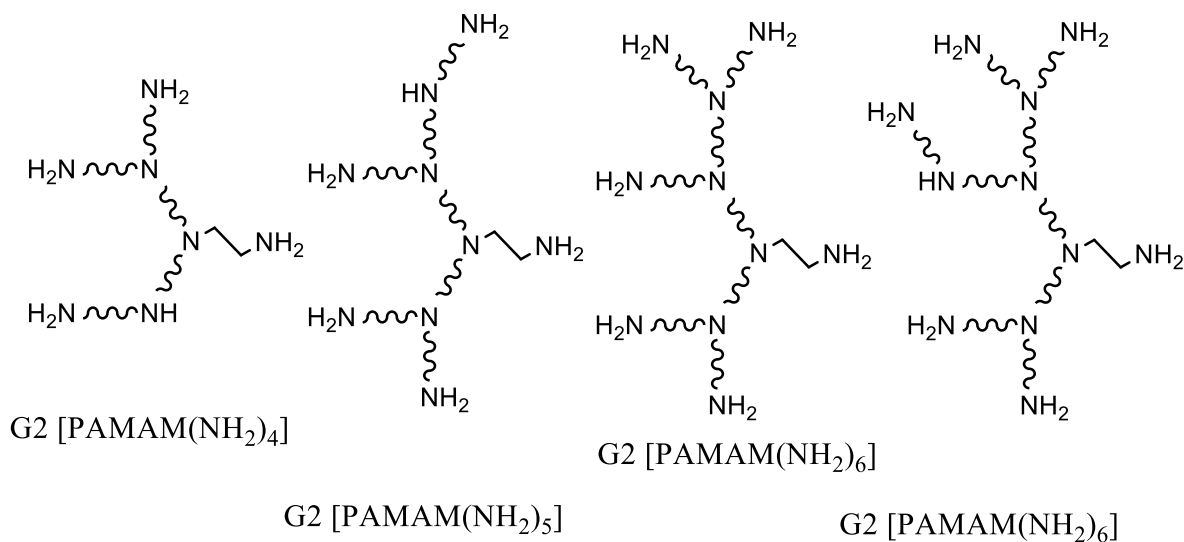
11.22 г G1.5 PAMAM(COOMe)<sub>16</sub> (0.004 моль) в 30 мл метанола. Полученное вещество представляло собой вязкую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Выход PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> составил 12.36 г (95%).

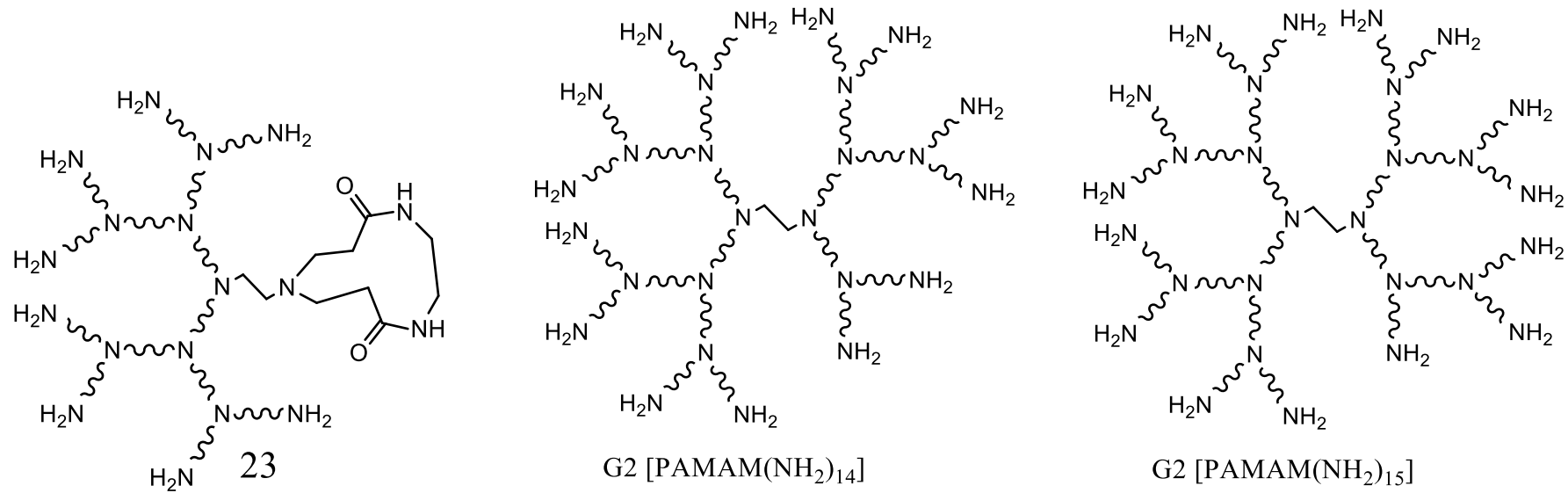
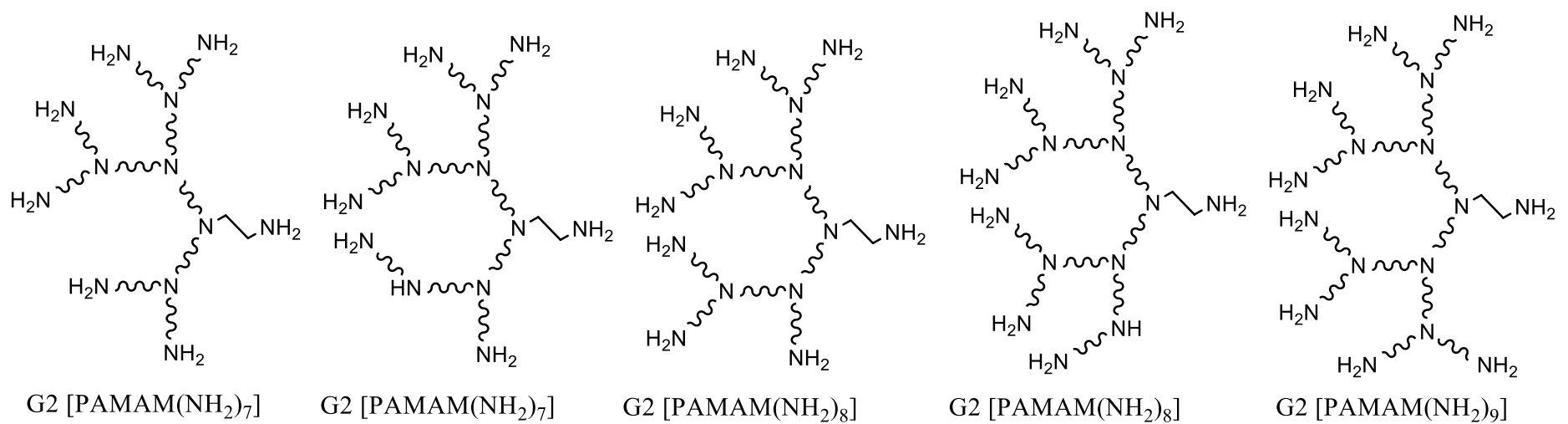
<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 2.20 (ушир. с, 32H, **H13**; 13H, **H8**); 2.39 (ушир. с, 3H, **H8**; 8H, **H3**; 9H, **H11**); 2.45 (с, 7H, **H11**; 8H, **H6**; 4H, **H1**; 6H, **H2**); 2.50 (т, 2H, **H2**; 31H, **H12**); 2.61 (ушир. с, 1H, **H12**; 16H, **H7**; 26H, **H16**); 3.03 (т, 4H, **H16**; 23H, **H15**); 3.07 (с, 9H, **H15**; 7H, **H10**); 3.14 (с, 9H, **H10**; 8H, **H5**); 7.11 (кв, **NH**); 8.02 (м, **NH<sub>2</sub>**).

<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 32.62 (**C3**, **C8**); 32.75 (**C13**); 36.54 (**C5**, **C10**); 41.41 (**C15**); 42.95 (**C16**); 48,87 (**C7**, **C12**); 49.06 (**C2**); 50.54 (**C1**); 51.22 (**C6**, **C11**); 173.21 (**C4**, **C9**); 173.57 (**C14**).



M/z: 651 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]); 878 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]); 992 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]); 1106 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]); 1219 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>]); 1273 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> + 3H<sub>2</sub>O]); 1334 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>]); 1430 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> + Na<sup>+</sup>]); 1614 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]); 1679 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]); 1827 ([23]); 2800 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>]); 3028 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>]); 3159 ([24 + Na<sup>+</sup>]); 3197 ([25]); 3257 ([PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>]).





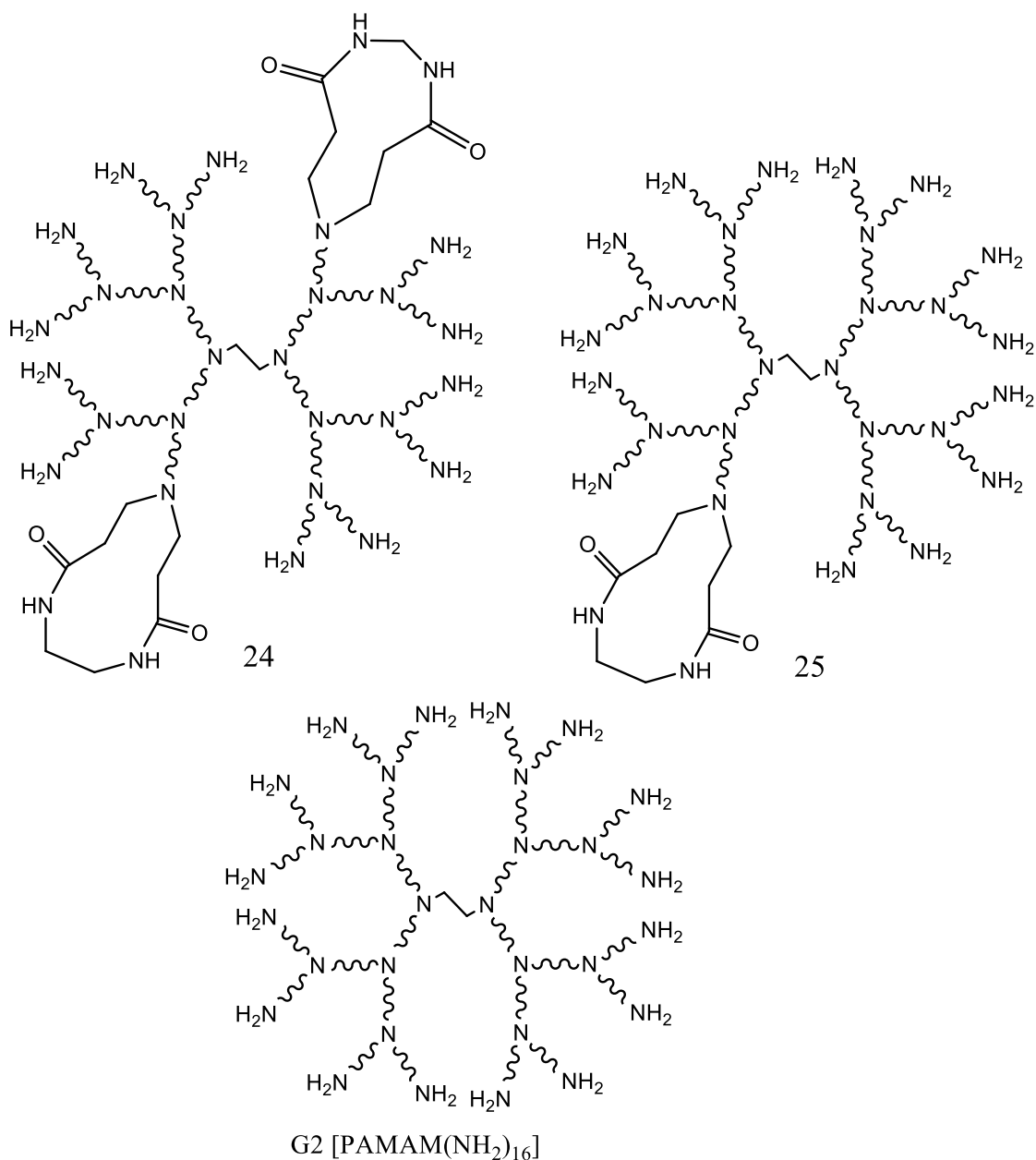


Рис. 4.6. Дефектные структуры дендримера G2 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>.

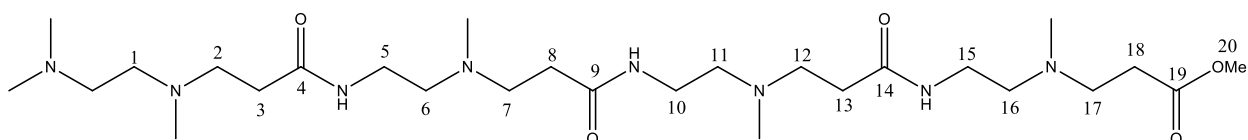
#### 4.3.7. Получение $G = 2.5$ генерации PAMAM дендримера со сложноэфирными конечными группами PAMAM(COOMe)<sub>32</sub>

Синтез осуществлялся по методике, аналогичной 4.3.1. В качестве исходных веществ были взяты 120 мл (125.37 г, 1.458 моль) метилового эфира акриловой кислоты в 90 мл метанола и 100.75 г G2 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> (0.031 моль) в 30 мл метанола. Полученное вещество представляло собой вязкую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Выход PAMAM(COOMe)<sub>32</sub> составил 179.65 г (96.6%).

<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, м.д.): 2.17 (м, 8H, **H3**; 16H, **H8**; 11H, **H13**); 2.38 (ушир. м, 21H, **H13**; 64H, **H18**; 4H, **H1**; 8H, **H6**; 16H, **H11**; 25H, **H16**); 2.66 (м, 7H, **H16**; 8H, **H2**; 16H, **H7**; 32H, **H12**; 55H,

*H17*); 3.06 (ушир. м, 9H, *H17*; 8H, *H5*; 16H, *H10*; 5H, *H15*); 3.56 (с, 96H, *H20*; 27H, *H15*); 7.63 (кв, *NH*); 7.79 (м, *NH*).

$^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 32.48 (*C18*); 33.65 (*C3*, *C8*, *C13*); 37.11 (*C5*, *C10*, *C15*); 48.77 (*C17*); 49.34 (*C7*, *C12*); 49.62 (*C2*); 51.55 (*C20*); 51.82 (*C1*); 52.72 (*C6*, *C11*, *C16*); 171.63 (*C4*, *C9*); 172.86 (*C14*, *C19*).



M/z: 636 ([1/2 PAMAM(COOMe) $_8$  + 2H $_2$ O]); 685 ([PAMAM(COOMe) $_4$  + 3H $_2$ O]); 756 ([PAMAM(COOMe) $_5$  + 2H $_2$ O + 2H $^+$ ] $^{2+}$ ); 960 ([26]); 1045 ([PAMAM(COOMe) $_3$  + Na $^+$  + 4H $_2$ O]); 1131 ([27]); 1442 ([1/2 PAMAM(COOMe) $_{16}$  + Na $^+$  + H $_2$ O] $^+$ ); 1528 ([28 + H $_2$ O]).

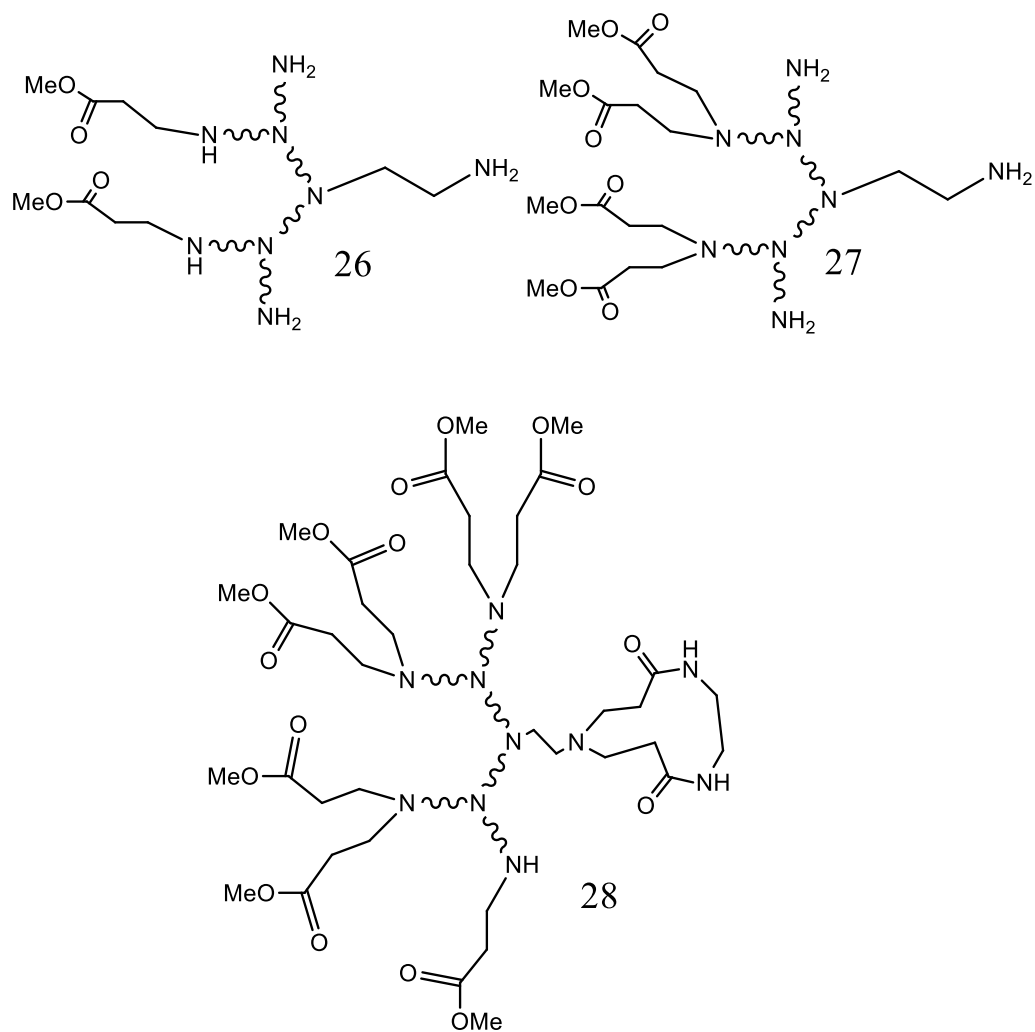


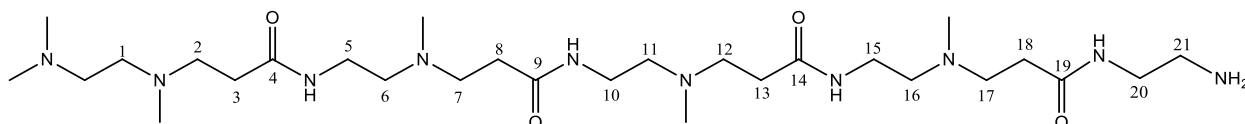
Рис. 4.7. Дефектные структуры дендримера G2.5 PAMAM(COOMe) $_{32}$ .

#### 4.3.8. Получение $G = 3$ генерации ПАМАМ дендримера с аминными конечными группами ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>32</sub>

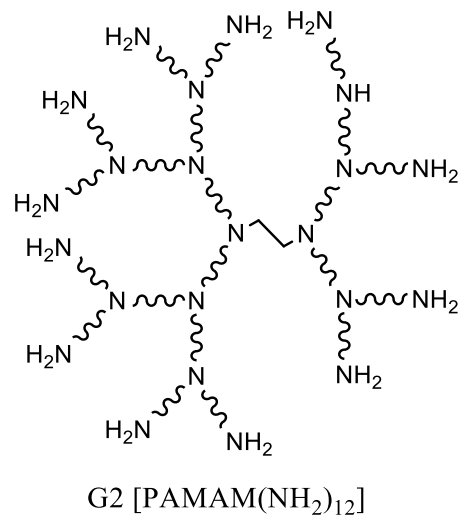
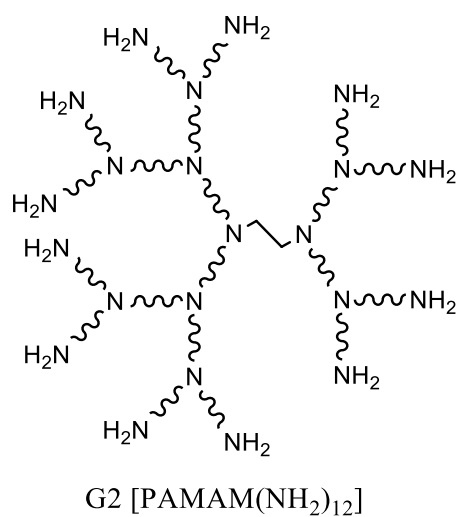
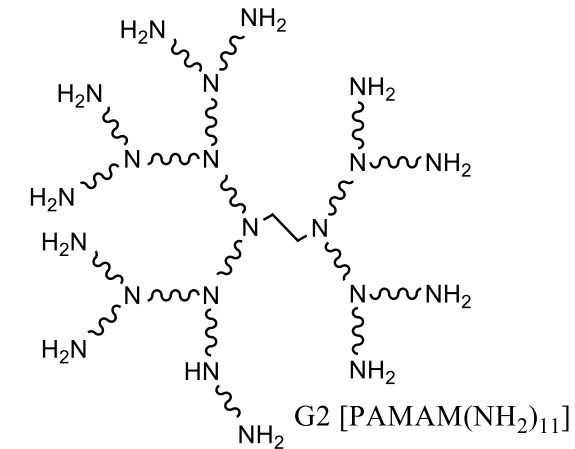
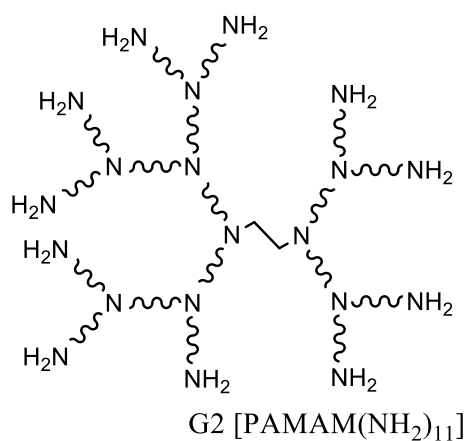
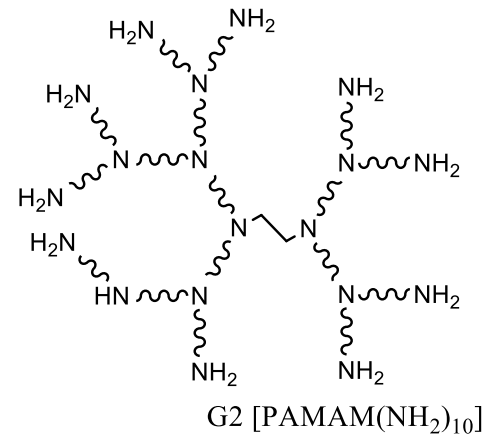
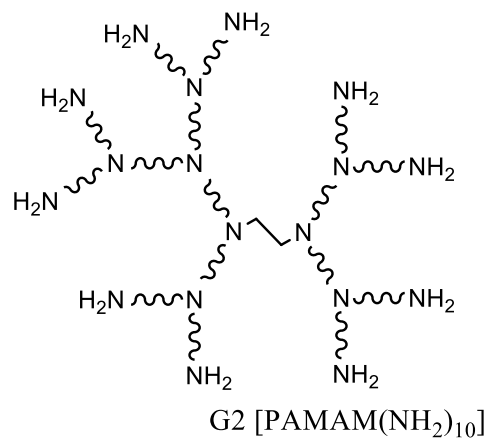
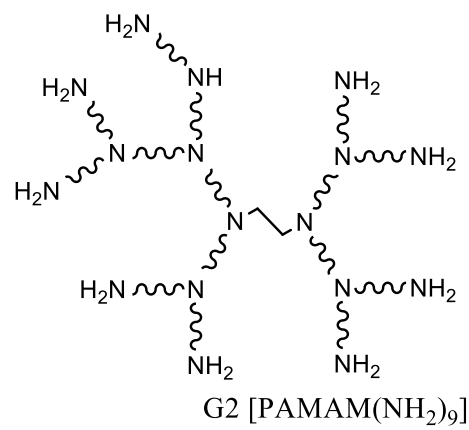
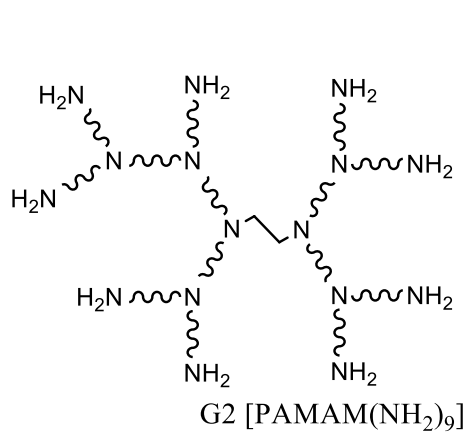
Синтез осуществлялся по методике, аналогичной 4.3.2. В качестве исходных веществ были взяты 236 мл (214 г, 3.567 моль) 1,2-диаминоэтана в 180 мл метанола и 143.35 г G2.5 ПАМАМ( $\text{COOMe}$ )<sub>32</sub> (0.024 моль) в 70 мл метанола. Полученное вещество представляло собой вязкую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Выход ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>32</sub> составил 157.8 г (95.7%).

$^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 2.19 (м, 8H, **H3**; 16H, **H8**; 32H, **H13**; 64H, **H18**); 2.38 (ушир. с, 4H, **H1**); 2.49 (с, 8H, **H2**; 16H, **H7**; 32H, **H12**; 64H, **H17**); 2.61 (ушир. с, 8H, **H6**; 16H, **H11**; 32H, **H16**; 64H, **H21**); 3.02 (т, 8H, **H5**; 16H, **H10**; 32H, **H15**; 64H, **H20**); 7.11 (кв, **NH**); 8.02 (м, **NH<sub>2</sub>**).

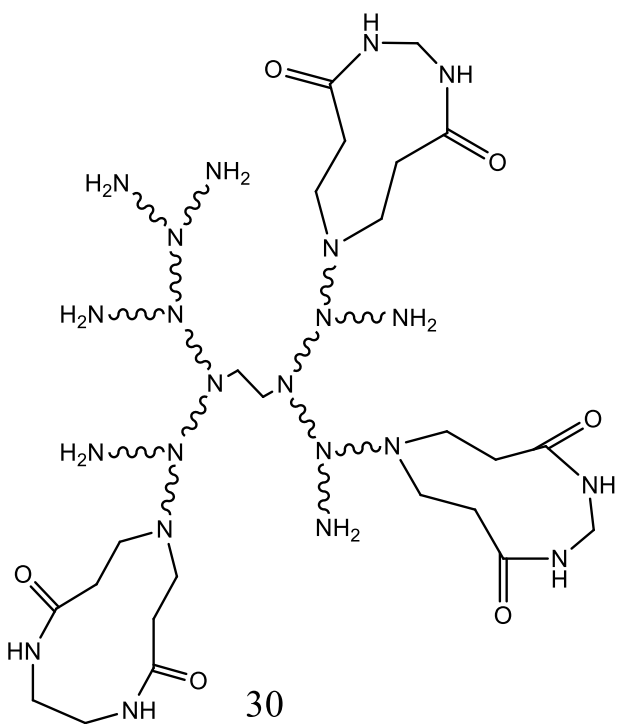
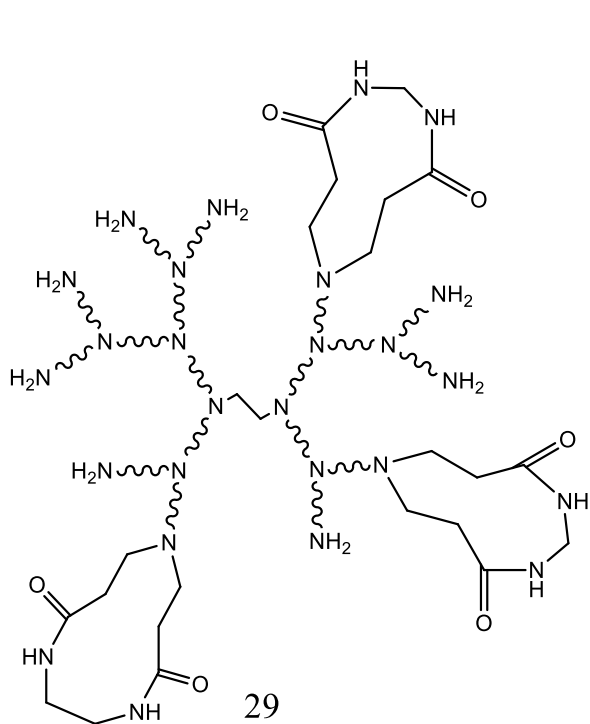
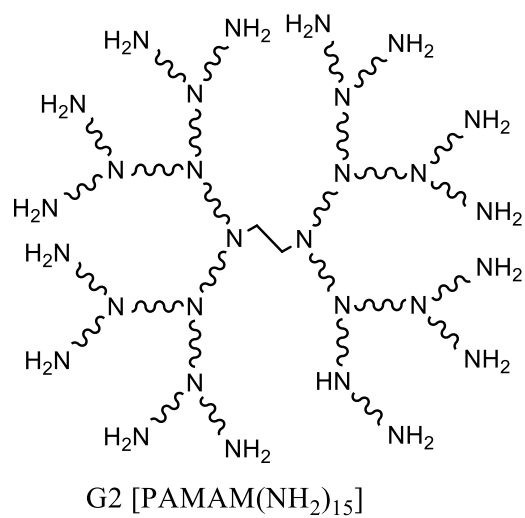
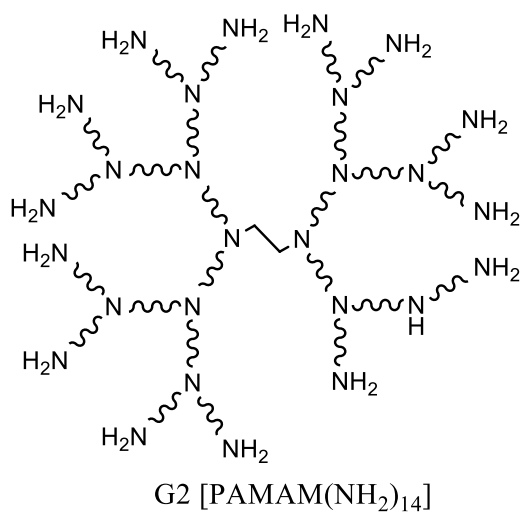
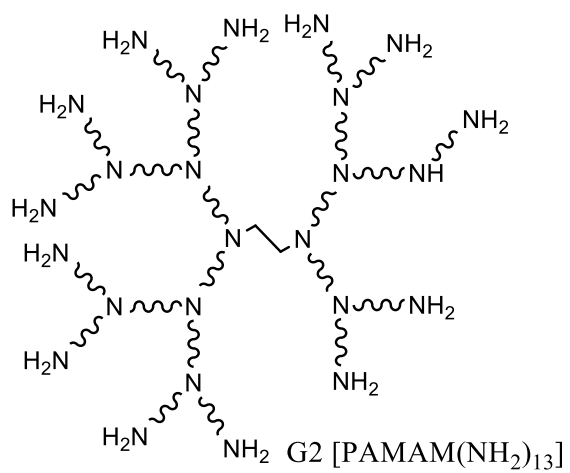
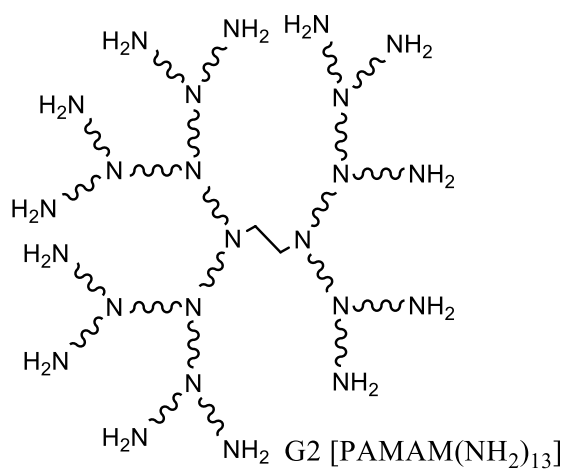
$^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , м.д.): 33.13 (**C3**, **C8**, **C13**, **C18**); 36.97 (**C5**, **C10**, **C15**); 40.46 (**C21**); 43.46 (**C20**); 49.67 (**C2**, **C7**, **C12**); 50.5 (**C1**); 51.78 (**C6**, **C11**, **C17**); 173.3 (**C4**, **C9**); 173.67 (**C14**, **C19**).



M/z: 652 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>4</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $2\text{H}^+$ ]<sup>2+</sup>); 768 ([1/2 ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>8</sub><sup>+</sup> +  $3\text{H}_2\text{O}$ ]<sup>+</sup>); 879 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>5</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}^+$ ]<sup>+</sup>); 993 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>6</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}^+$ ]<sup>+</sup>); 1118 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>6</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$ ]); 1221 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>7</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}^+$ ]<sup>+</sup>); 1335 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>7</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}^+$ ]<sup>+</sup>); 1448 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>8</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$ ]); 1569 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>8</sub> +  $\text{Na}^+$ ]<sup>+</sup>); 1683 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>9</sub> +  $\text{Na}^+$ ]<sup>+</sup>); 1792 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>9</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$ ]); 1843 ([23 +  $\text{H}_2\text{O}$ ]); 1889 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>10</sub>]); 2003 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>10</sub>]); 2117 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>11</sub>]); 2184 ([29 +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $2\text{H}^+$ ]<sup>2+</sup>); 2249 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>11</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$ ]); 2345 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>12</sub>]); 2459 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>12</sub>]); 2573 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>13</sub>]); 2640 ([30 +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}^+$ ]<sup>+</sup>); 2687 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>13</sub>]); 2801 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>14</sub>]); 2915 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>14</sub>]); 3029 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>15</sub>]); 3095 ([31 +  $\text{H}_2\text{O}$ ]); 3143 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>15</sub>]); 3257 ([ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>16</sub>]); 3453 ([1/2 ПАМАМ( $\text{NH}_2$ )<sub>32</sub><sup>+</sup>]<sup>+</sup>); 3505 ([32 +  $\text{Na}^+$ ]<sup>+</sup>).







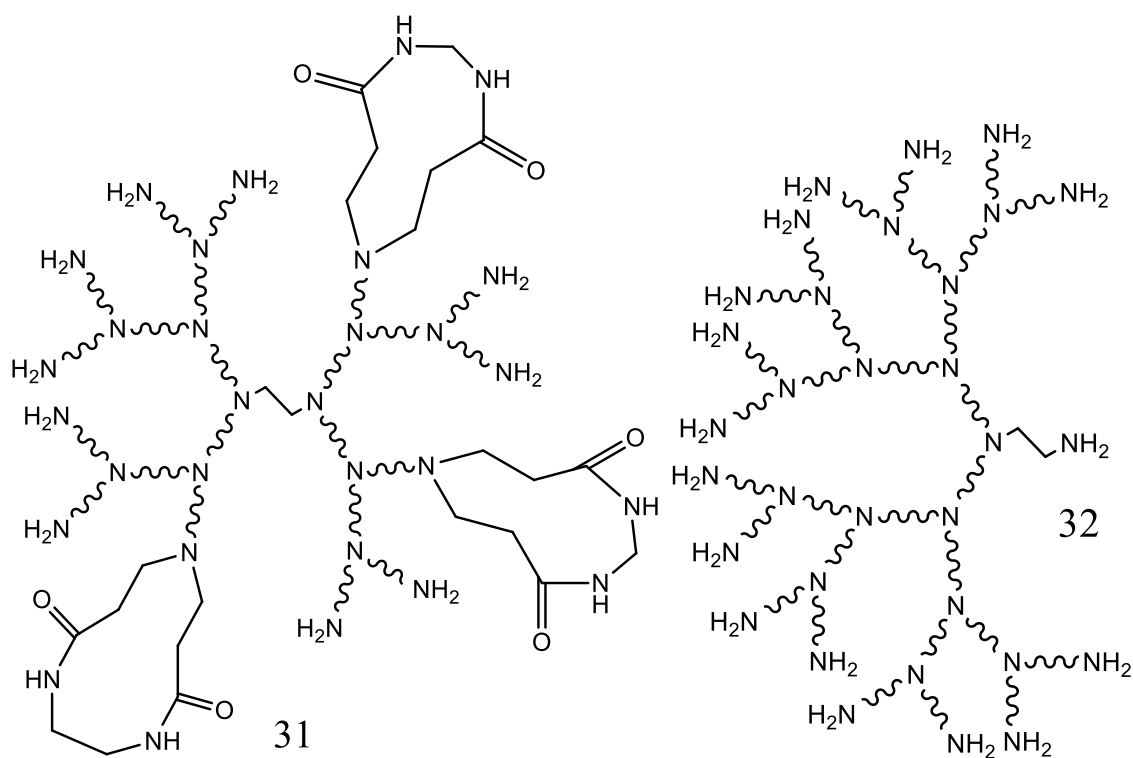


Рис. 4.8. Дефектные структуры дендримера G3 PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>32</sub>.

#### 4.3.9. Синтез материала PAMAM-G1-BDI(1/3)\* (Общее соотношение групп NCO/NH<sub>2</sub> составляло 1/3)

В одnogорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 1.1 г (0.773 ммоль) PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> и 50 мл абсолютизированного ТГФ. Дендример при этом набухал, но не растворялся. Затем при перемешивании добавляли 0.13 мл (1.031 ммоль) бутилендиизоцианата. Реакцию проводили в течение 12 ч. при 70<sup>0</sup>С, после чего реакционную смесь упарили на ротационном испарителе при 50<sup>0</sup>С. Продукт был выделен с выходом 1.357 г в виде рыхлых комьев желтого цвета.

#### 4.3.10. Синтез материала PAMAM-G1-HMDI(1/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ были взяты PAMAM(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (1.088 г, 0.761 ммоль) и гексаметилендиизоцианат (0.16 мл, 1.014 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой рыхлые комья желтого цвета. Выход 1.259 г.

Ик (см<sup>-1</sup>): 3302 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2933 (C-H<sub>st</sub>); 2858 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1658 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1552 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1477, 1433, 1387 (CH<sub>2δ</sub>); 1263, 1157, 1120, 1036 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

#### 4.3.11. Синтез материала РАМАМ-G1-HMDI(1/1)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ были взяты РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (1.088 г, 0.761 ммоль) и гексаметилендиизоцианат (0.48 мл, 3.042 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой порошок белого цвета. Выход 1.184 г.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3330 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2933 (C-H<sub>st</sub>); 2850 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1626, 1585 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1554, 1512 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1479, 1437, 1336 (CH<sub>2δ</sub>); 1257, 1124, 1086, 1047, 1005 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.2 (21%), 285.2 (50%), 286.6 (11%), 287.9 (16%), 289.2 (2%) (C 1s, 67.1%); 399.4 (55%), 400.6 (32%), 401.9 (13%) (N 1s, 21.5%); 530.9 (71%), 531.9 (23%), 533.1 (6%) (O 1s, 11.4%).

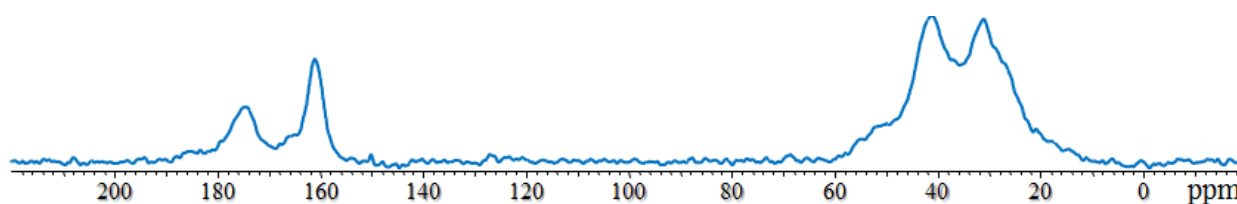


Рис. 4.9. <sup>13</sup>C спектр РАМАМ-G1-HMDI(1/1).

#### 4.3.12. Синтез материала РАМАМ-G1-OMDI(1/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ были взяты РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (0.568 г, 0.397 ммоль) и октаметилендиизоцианат (0.15 мл, 0.77 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой рыхлые комья желтого цвета. Выход 0.738 г.

#### 4.3.13. Синтез материала РАМАМ-G1-PDI(1/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (1.088 г, 0.761 ммоль) и пара-фенилендиизоцианат (PDI) (0.65 г, 1.014 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой белый порошок. Выход составил 2.124 г.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3298 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2954 (C-H<sub>st</sub>); 2843 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1633 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1558, 1510 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1404, 1300 (CH<sub>2δ</sub>); 1219, 1126, 1072, 1016 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 823 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 761, 687, 652 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.5 (32%), 285.7 (46%), 287.1 (8%), 288.5 (14%) (C 1s, 64.9%); 399.3 (N 1s, 22.1%); 530.8 (O 1s, 12.5%).

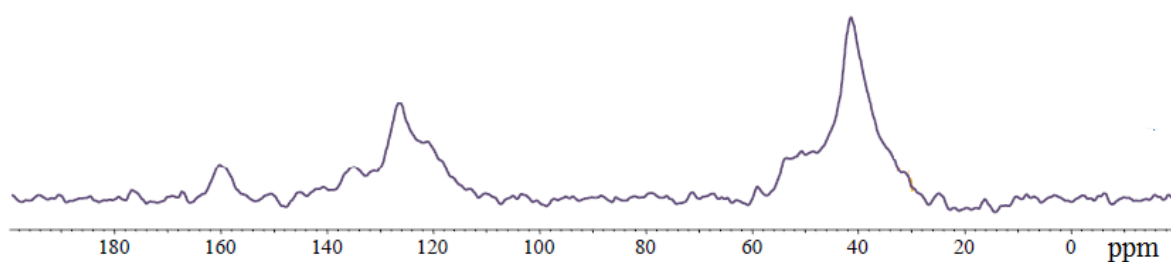


Рис. 4.10.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-PDI(1/3).

#### 4.3.14. Синтез материала PAMAM-G1-DMPDI(1/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ были взяты PAMAM( $\text{NH}_2$ )<sub>8</sub> (1.871 г, 1.309 ммоль) и 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилдиизоцианата (DMPDI) (0.518 г, 1.748 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой рыхлые липкие комья белого цвета. Выход 2.389 г.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3325 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H<sub>st</sub>); 2856 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1628 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1547 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1462, 1431 (CH<sub>2δ</sub>); 1261, 1119, 1038 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 820 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 768, 652 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

#### 4.3.15. Синтез материала PAMAM-G2-HMDI(1/3)

Синтез проводили аналогично методике 4.3.9. В качестве исходных веществ брали PAMAM( $\text{NH}_2$ )<sub>16</sub> (2 г, 0.615 ммоль) и гексаметилендиизоцианата (HMDI) (0.26 мл, 1.64 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой вязкую массу желтоватого цвета. Выход составил 2.011 г.

#### 4.3.16. Синтез материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)

Синтез проводили аналогично методике 4.3.9. В качестве исходных веществ брали PAMAM( $\text{NH}_2$ )<sub>16</sub> (1.088 г, 0.31 ммоль) и гексаметилендиизоцианата (HMDI) (0.5 мл, 3.17 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой порошок желтоватого цвета. Выход составил 0.75 г.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3338 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2974 (C-H<sub>st</sub>); 2837 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1637 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1587, 1568, 1537, 1518 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1469, 1367 (CH<sub>2δ</sub>); 1057, 1024 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.6 (20%), 285.6 (58%), 286.8 (5%), 288.4 (17%) (C 1s, 65.1%); 399.5 (88%), 400.5 (12%) (N 1s, 23.0%); 531.1 (80%), 532.1 (18%), 533.6 (2%) (O 1s, 11.9%).

#### 4.3.17. Синтез материала PAMAM-G2-PDI(1/3)

Синтез проводили аналогично методике 4.3.9. В качестве исходных веществ брали

РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> (2 г, 0.615 ммоль) и пара-фенилендиизоцианат (PDI) (0.262 г, 1.64 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой вязкую массу желтого цвета. Выход составил 2.215 г.

#### 4.3.18. Синтез материала РАМАМ-G2-DMPDI(2/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (0.768 г; 0.236 ммоль) и диметоксибифенилендиизоцианат (DMPDI) (0.711 г; 2.4 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой белый порошок. Выход составил 0.892 г.

Ик (см<sup>-1</sup>): 3325 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H<sub>st</sub>); 2856 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1627, (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1547 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1462, 1431 (CH<sub>2δ</sub>); 1261, 1157, 1113, 1038 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 874, 820 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 768, 729, 710, 658 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.5 (41%), 285.7 (46%), 287.7 (10%), 288.9 (3%) (C 1s, 71.2%); 399.5 (N 1s, 14.1%); 531.2 (47%), 533.0 (53%) (O 1s, 14.7%).

#### 4.3.19. Синтез материала meso-РАМАМ-G2-DMPDI(1/1)-(1)

В одnogорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 0.922 г (0.283 ммоль) РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> и 50 мл обезвоженного метанола. Дендример при этом растворялся. Затем при перемешивании добавляли 0.922 г (0.085 ммоль) полиоксиэтилен[196]полиоксипропилен[67]гликоля в 30 мл метанола и 2 мл дист. воды. Реакцию проводили в течение 3 ч. при 70<sup>0</sup>С, после чего реакционную смесь упарили на ротационном испарителе при 50<sup>0</sup>С. Продукт был выделен с выходом 1.96 г в виде вязкой жидкости желтого цвета.

3,3'-диметокси-4,4'-дифенилдиизоцианат (DMPDI) (0.705 г; 2.379 ммоль) растворяли в 50 мл абсолютизированного ТГФ при 200<sup>0</sup>С. Затем соединение РАМАМ-G2-F-123(1/1) растворяли в ТГФ при 150<sup>0</sup>С при интенсивном перемешивании в течение 2х часов. Полученный раствор добавили к раствору DMPDI в ТГФ, смесь сразу же побелела. Реакцию проводили в течение 12и часов при 200<sup>0</sup>С, после чего реакционную смесь упарили на ротационном испарителе при 50<sup>0</sup>С. Продукт реакции представлял собой рыхлые липкие комья белого цвета массой 1.221 г.

Полученное соединение было промыто водой и метанолом от полимера и высушено на воздухе при повышенной температуре. Масса продукта, представлявшего собой желтоватый порошок, составила 0.879 г.

Ик (см<sup>-1</sup>): 3332 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2945 (C-H<sub>st</sub>); 2868 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1643, 1587 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1514 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1398, 1321 (CH<sub>2δ</sub>); 1240, 1203, 1174, 1109, 1026 (C-N<sub>st</sub> в

NH-C(=O)); 966, 939, 920, 862, 843, 814 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 760, 729, 692, 673 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.4 (38%), 286.0 (55%), 288.3 (7%) (C 1s, 71.7%); 399.5 (N 1s, 9.6%); 530.8 (17%), 532.6 (83%) (O 1s, 18.7%).

#### 4.3.20. Синтез материала *meso*-РАМАМ-G2-DMPDI(1/1)-(2) (усовершенствованная)

В круглодонную колбу емкостью 25 мл помещали 1 г (~0.78 ммоль) полимера Pluronic123 и 10 мл ДМФА. К полученному раствору при перемешивании добавляли 360 мг K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, который не растворялся. Реакцию вели один час при перемешивании и температуре 150<sup>0</sup>C. Затем добавили 100 мкл (1.6 ммоль) йодметана, цвет раствора стал желтым, и вели реакцию еще 12 часов при указанной температуре. После чего ДМФА был отогнан на роторе при температуре более 100<sup>0</sup>C. Метилированный полимер был растворен в 15 мл хлороформа и отделен от K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> декантацией. К раствору Pluronic127-Me<sub>2</sub> в хлороформе был добавлен 1 г (0.31 ммоль) РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>, после чего смесь гомогенизировали еще 12 ч при комнатной температуре. По окончании перемешивания хлороформ был отогнан на роторе с образованием желтого масла. Масса полученного конгломерата составила 1.92 г (выход 92%).

Конгломерат РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>\*Pluronic123 был суспендирован в 50 мл ТГФ. К полученной суспензии при перемешивании было добавлено 0.735 г (2.48 ммоль) 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилдиизоцианата. Реакцию вели при 70<sup>0</sup>C в течение 12 ч. По окончании реакции смесь была упарена на роторе с образованием охристо-желтого осадка. Полученный материал был промыт водой и этанолом от полимера и высушен на воздухе. Масса продукта, представлявшего собой белый порошок, составила 1.287 г.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3328 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2937 (C-H<sub>st</sub>); 2852 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1731, 1649, 1591 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1529 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1489, 1392, 1334 (CH<sub>2δ</sub>); 1236, 1203, 1136, 1074, 1028 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 955, 845 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 799, 735, 650 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.6 (32%), 286.1 (61%), 288.1 (7%) (C 1s, 72.0%); 399.5 (N 1s, 8.5%); 530.9 (16%), 532.6 (84%) (O 1s, 19.5%).

#### 4.3.21. Синтез материала РАМАМ-G3-HMDI(1/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали РАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>32</sub> (2 г, 0.29 ммоль) и гексаметилендиизоцианата (HMDI) (0.25 мл, 1.547 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой белый порошок. Выход составил 2.124 г.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3327 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2929 (C-H<sub>st</sub>); 2854 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1628 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1556 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1469, 1431, 1358 (CH<sub>2δ</sub>); 1261, 1153, 1037 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.5 (33%), 285.6 (51%), 288.2 (16%) (C 1s, 67.2%); 399.5 (N 1s, 20.4%); 531.1 (78%), 533.0 (22%) (O 1s, 12.4%).

#### 4.3.22. Синтез материала ПАМАМ-G3-PDI(1/3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали ПАМАМ(NH<sub>2</sub>)<sub>32</sub> (2 г, 0.29 ммоль) и гексаметилендиизоцианата (PDI) (0.248 мл, 1.547 ммоль) в 50 мл абсолютизированного ТГФ. Продукт реакции представлял собой порошок желтоватого цвета. Выход составил 2.549 г.

Ик (см<sup>-1</sup>): 3327 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2916 (C-H<sub>st</sub>); 2862 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1631 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1566 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1477, 1433, 1335 (CH<sub>2δ</sub>); 1265, 1153, 1047 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 904, 862, 827 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 766, 669 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

#### 4.3.23. Синтез материала ПАМАМ-G1-BDI(1/3)-Pd(1/8)

В колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 1.1 г ПАМАМ-G1-BDI(1/3) в 40 мл абсолютизированного хлороформа. К полученной суспензии при перемешивании добавляли 787 мг (3.51 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub>. Реакцию проводили в течение 12 ч при 70<sup>0</sup>C.

По окончании реакции суспензия была досуха упарена на ротационном испарителе. Полученный полупродукт представлял собой темно-коричневый порошок массой 1.787 г (100%), который затем поместили в колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, и суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола. К полученной суспензии добавили при перемешивании 1.334 г (35.1 ммоль) боргидрида натрия. Реакционная смесь при этом почернела, наблюдалось бурное выделение газа. Реакцию проводили в течение 12 ч при 60<sup>0</sup>C.

По окончании реакции суспензия была досуха упарена на ротационном испарителе, полученный осадок был промыт два раза водой и один раз метанолом и высушен на воздухе при повышенной температуре. Масса продукта, представлявшего собой черный порошок, составила 533 мг.

Ик (см<sup>-1</sup>): 3334 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2922 (C-H<sub>st</sub>); 2850 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1626 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1558, 1525 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1477, 1435, 1356 (CH<sub>2δ</sub>); 1281, 1219, 1147, 1051 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.7 (38%), 285.8 (40%), 286.1 (6%), 288.4 (16%) (C 1s, 64.5%); 335.0 (87%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 4.7%); 337.9 (13%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (N 1s, 19.9%); 531.2 (O 1s, 10.9%).

АЭС-ИСП: 15.8% Pd.

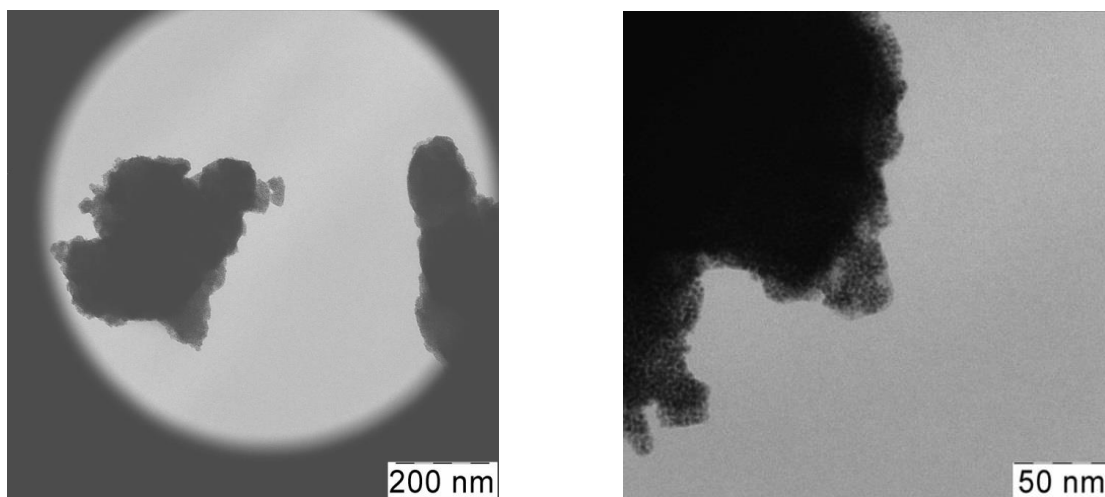


Рис. 4.11. Микрофотографии материала PAMAM-G1-BDI(1/3)-Pd(1/8).

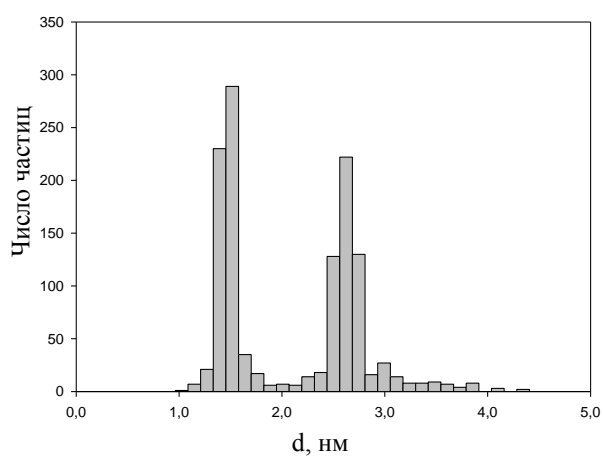


Рис. 4.12. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-BDI(1/3)-Pd(1/8).

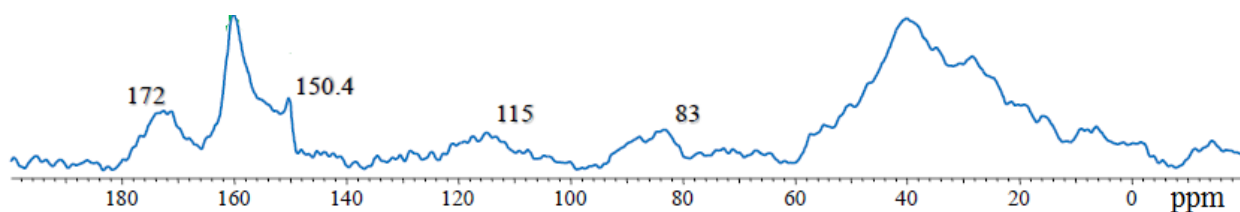


Рис. 4.13.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-BDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.24. Синтез материала PAMAM-G1-HMDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G1-HMDI(1/3) (623 мг) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (448 мг, 1.985 ммоль) в 40 мл абсолютизированного хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (757 мг, 19.85 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный порошок. Выход составил 275 мг.



ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3324 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2924 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2852 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1624 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1554, 1523 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_{2\delta}$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1485, 1433, 1386 ( $\text{CH}_{2\delta}$ ); 1254, 1149 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ).

РФЭС (эВ): 284.7 (40%), 285.7 (38%), 287.2 (12%), 288.3 (9%) ( $\text{C } 1s$ , 52.5%); 335.7 (62%) ( $\text{Pd } 3d_{5/2}$ , 8.9%); 338.2 (38%) ( $\text{Pd } 3d_{3/2}$ ); 399.5 ( $\text{N } 1s$ , 13.8%); 531.1 ( $\text{O } 1s$ , 19.6%).

АЭС-ИСП: 14.8% Pd.

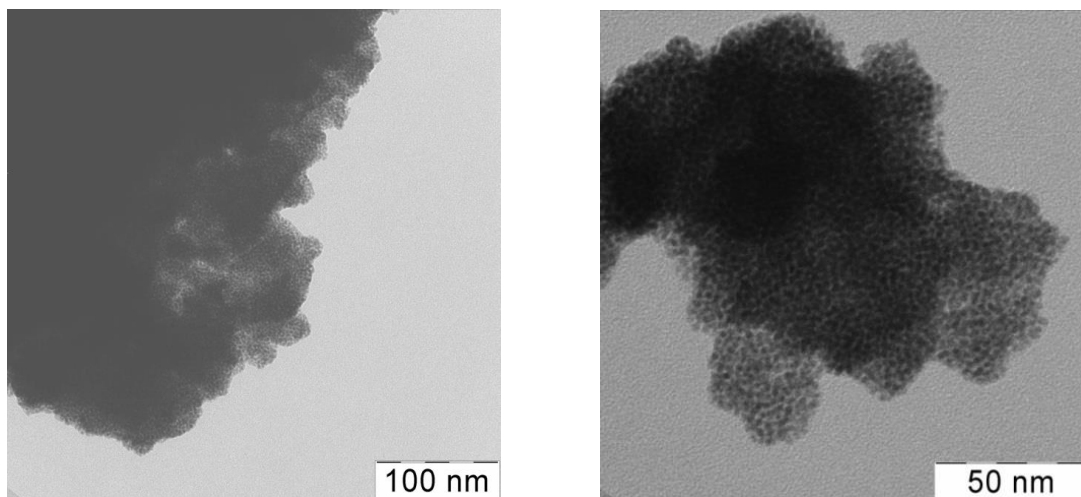


Рис. 4.14. Микрофотографии материала ПАММ-Г1-НМДИ(1/3)-Pd(1/8).

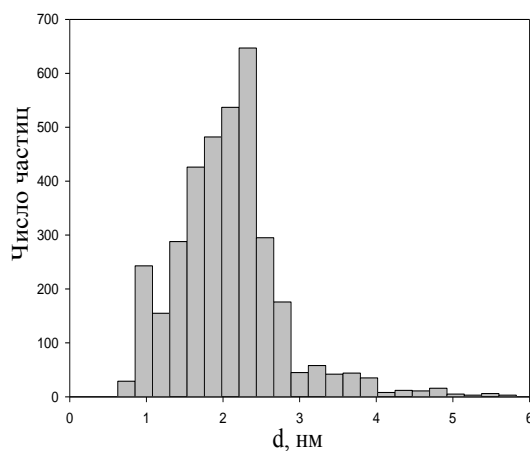


Рис. 4.15. Распределение частиц по размерам материала ПАММ-Г1-НМДИ(1/3)-Pd(1/8).

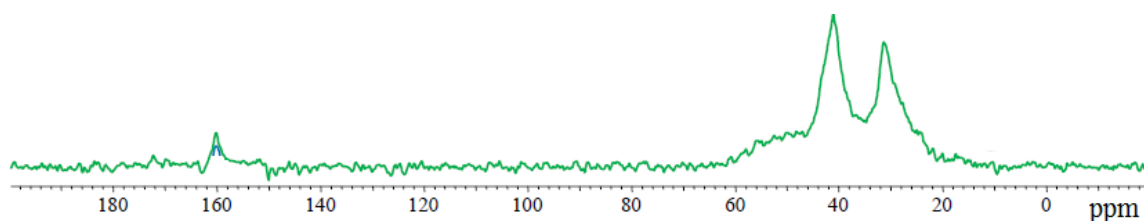


Рис. 4.16.  $^{13}\text{C}$  спектр ПАММ-Г1-НМДИ(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.25. Синтез материала PAMAM-G1-OMDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G1-OMDI(1/3) (738 мг) и Pd(OAc)<sub>2</sub> (246 мг, 1.097 ммоль) в 40 мл абсолютизированного хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (417 мг, 10.97 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный порошок. Выход составил 146 мг.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3307 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2939 (C-H<sub>st</sub>); 2854 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1624 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1564, 1523 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1433, 1360 (CH<sub>2δ</sub>); 1254, 1163, 1043 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.6 (53%), 285.7 (30%), 286.6 (5%), 288.5 (12%) (C 1s, 61.7%); 335.2 (68%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 1.2%); 338.0 (32%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (N 1s, 24.9%); 531.4 (O 1s, 12.2%).

АЭС-ИСП: 5.5% Pd.

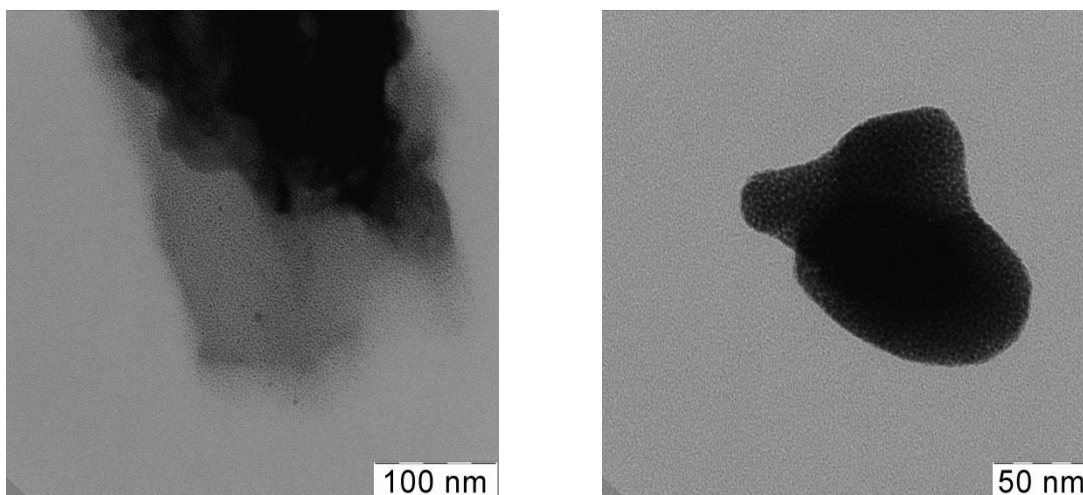


Рис. 4.17. Микрофотографии материала PAMAM-G1-OMDI(1/3)-Pd(1/8).

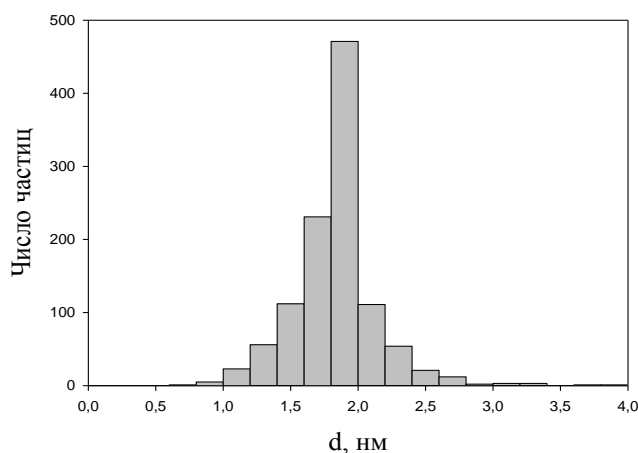


Рис. 4.18. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-OMDI(1/3)-Pd(1/8).

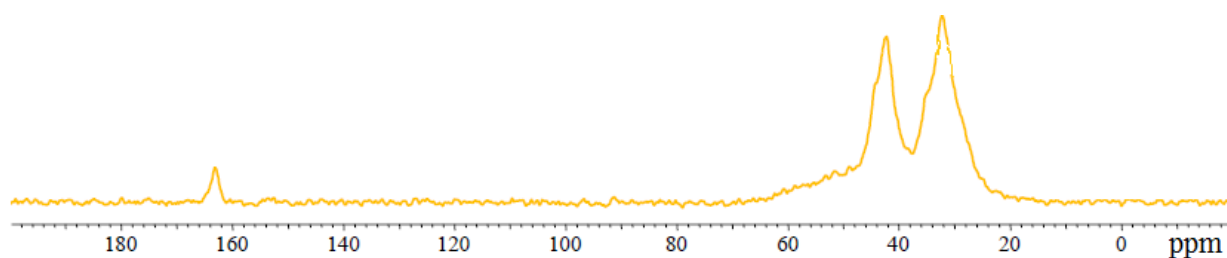


Рис. 4.19.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-OMDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.26. Синтез материала PAMAM-G1-PDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G1-PDI(1/3) (531 мг) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (352 мг, 1.56 ммоль) в 40 мл абсолютизированного хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (595 мг, 15 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный порошок. Выход составил 533 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3319 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2925 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2858 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1635 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1547, 1510 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_2\delta$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1448, 1404 ( $\text{CH}_2\delta$ ); 1298, 1221, 1070, 1009 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 849, 827 ( $\text{C-H}_{\delta}$  в ароматике); 760, 644 ( $\text{C=C}_{\delta}$  в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.4 (51%), 285.5 (33%), 286.8 (9%), 288.1 (7%) ( $\text{C } 1s$ , 65.9%); 335.7 (45%) ( $\text{Pd } 3d_{5/2}$ , 3.9%); 338.2 (55%) ( $\text{Pd } 3d_{3/2}$ ); 399.5 ( $\text{N } 1s$ , 13.9%); 531.9 ( $\text{O } 1s$ , 13.0%).

АЭС-ИСП: 6.5% Pd.

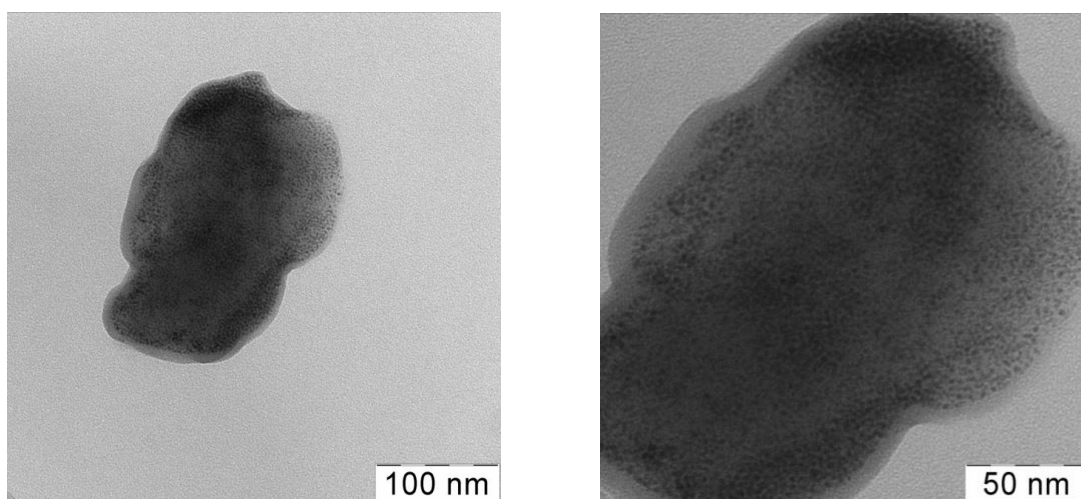


Рис. 4.20. Микрофотографии материала PAMAM-G1-PDI(1/3)-Pd(1/8).

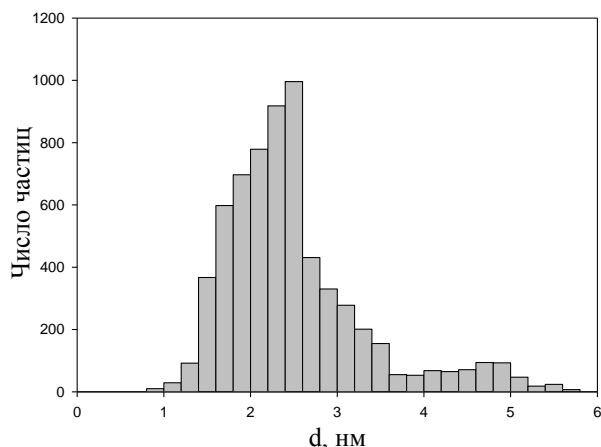


Рис. 4.21. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-PDI(1/3)-Pd(1/8).

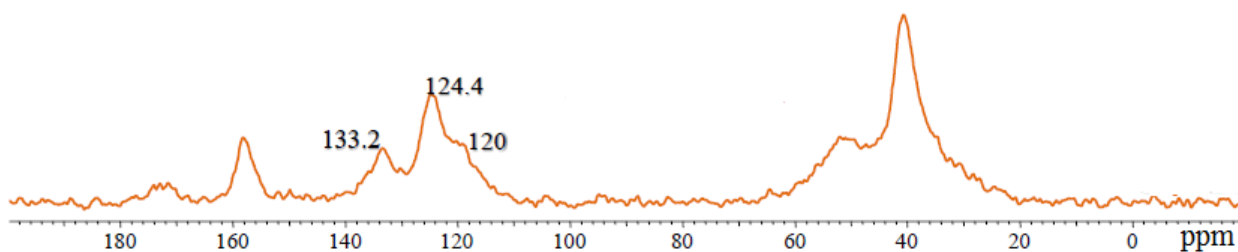


Рис. 4.22.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-PDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.27. Синтез материала PAMAM-G1-DMPDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G1-DMPDI(1/3) (2.389 г) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.978 г, 4.362 ммоль) в 40 мл абсолютизированного хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (1.66 г, 43.62 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный порошок. Выход составил 275 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3250 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2918 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2850 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1699, 1637 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1550, 1510 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_2_{\delta}$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1439, 1390, 1321 ( $\text{CH}_2_{\delta}$ ); 1244, 1205, 1173, 1142, 1024 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 949, 837, 814 ( $\text{C-H}_{\delta}$  в ароматике); 733, 654 ( $\text{C=C}_{\delta}$  в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.4 (44%), 285.7 (36%), 286.8 (8%), 288.3 (12%) (C 1s, 69.1%); 335.2 (83%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 6.5%); 337.9 (17%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (N 1s, 14.6%); 531.2 (O 1s, 9.8%).

АЭС-ИСП: 13.1% Pd.

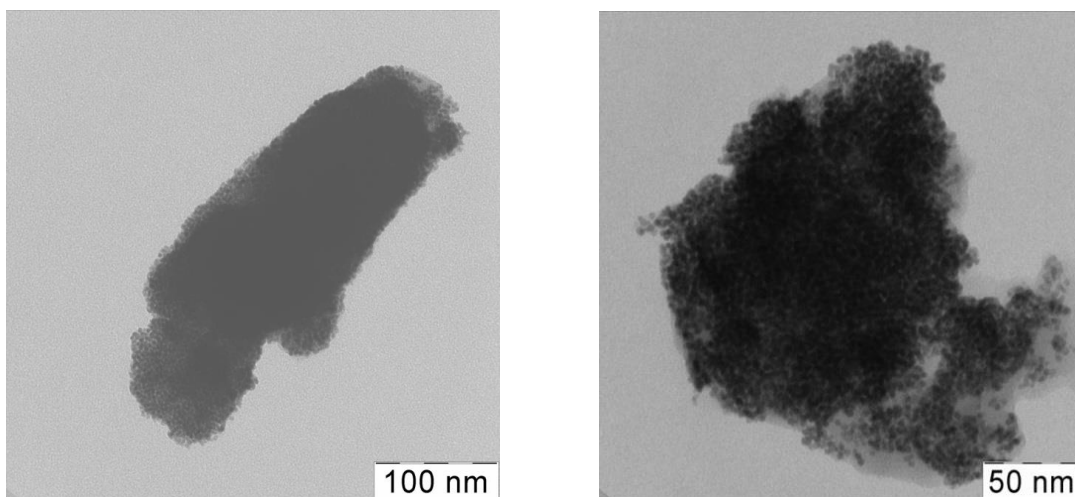


Рис. 4.23. Микрофотографии материала PAMAM-G1-DMPDI(1/3)-Pd(1/8).

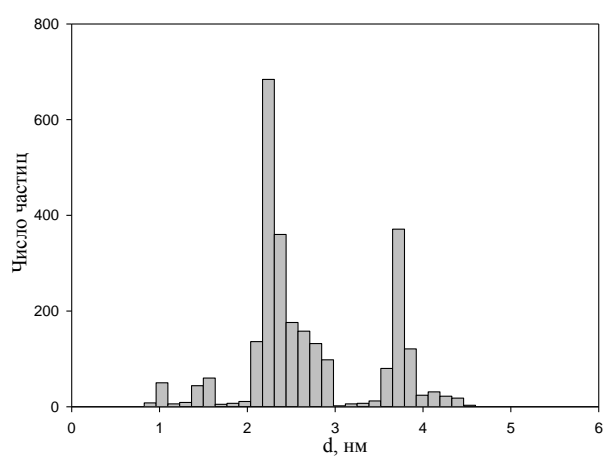


Рис. 4.24. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-DMPDI(1/3)-Pd(1/8).

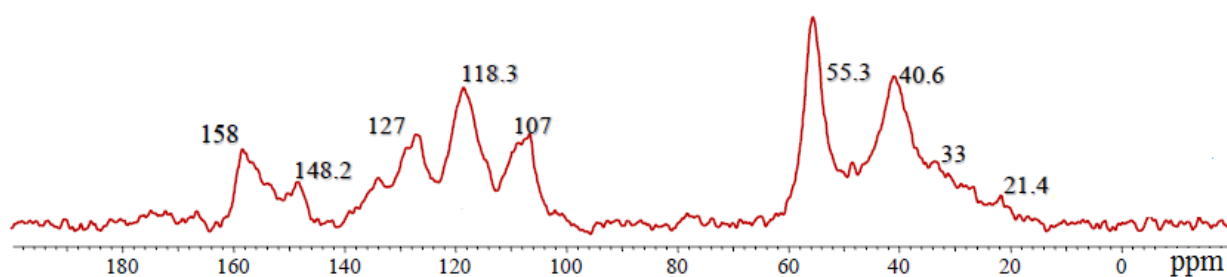


Рис. 4.25.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-DMPDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.28. Синтез материала PAMAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G2-HMDI(1/3) (300 мг) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (48.6 мг, 0.216 ммоль) в 30 мл хлористого метилена. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлористого метилена и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (82.4 мг, 2.16

ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный слоистый порошок. Выход составил 130 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3315 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2931 (C-H<sub>st</sub>); 2860 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1624 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1550 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1435, 1335 (CH<sub>2δ</sub>); 1261, 1068 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.4 (64%), 285.5 (20%), 286.4 (9%), 288.1 (7%) (C 1s, 79.2%); 338.5 (Pd 3d<sub>3/2</sub>, 0.3%); 399.5 (N 1s, 3.3%); 531.5 (O 1s, 4.0%).

АЭС-ИСП: 1.6% Pd.

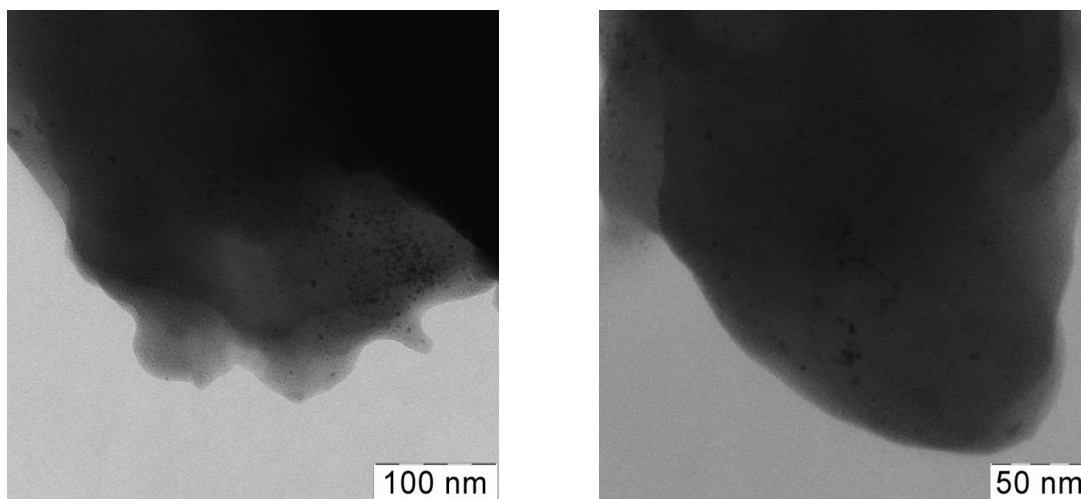


Рис. 4.26. Микрофотографии материала ПАМAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8).

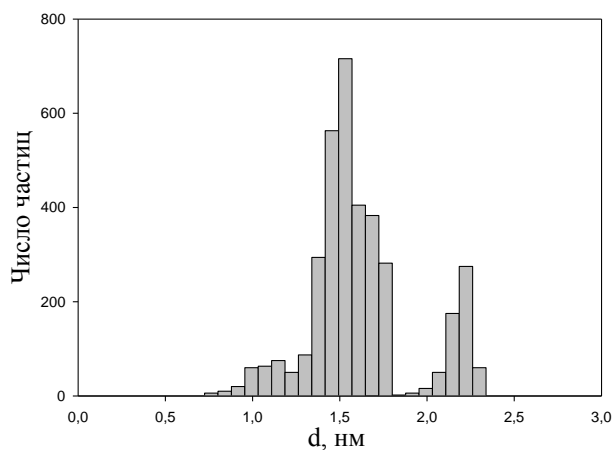


Рис. 4.27. Распределение частиц по размерам материала ПАМAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8).

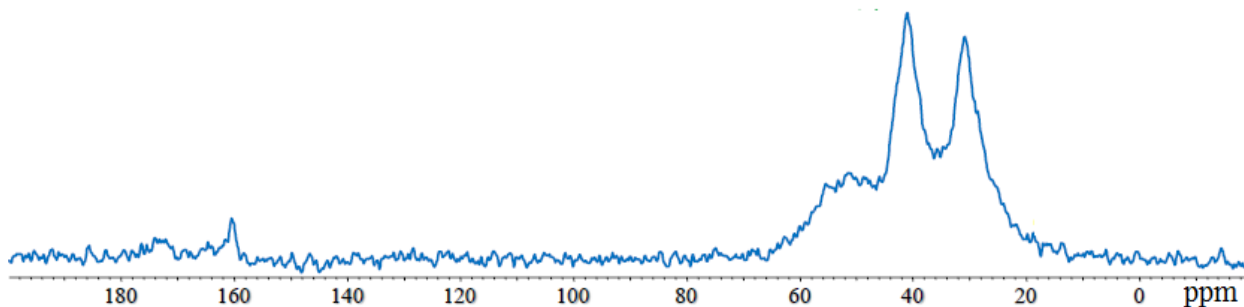


Рис. 4.28.  $^{13}\text{C}$  спектр ПАМAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.29. Синтез материала ПАМAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/14)-(2)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.24. В результате реакции ПАМAM-G2-HMDI(1/3) (500 мг), Pd(OAc)<sub>2</sub> (211 мг, 0.941 ммоль), боргидрида натрия (357.6 мг, 9.41 ммоль) получили продукт, представлявший собой черный слоистый порошок. Выход составил 114 мг.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3329 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2924 (C-H<sub>st</sub>); 2856 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1620 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1549 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1477, 1433 (CH<sub>2δ</sub>); 1242, 1072 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.7 (83%), 285.6 (12%), 286.7 (3%), 288.3 (3%) (C 1s, 90.4%); 334.8 (50%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 0.3%); 337.9 (50%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (N 1s, 4.8%); 531.5 (O 1s, 4.5%).

АЭС-ИСП: 3.3% Pd.

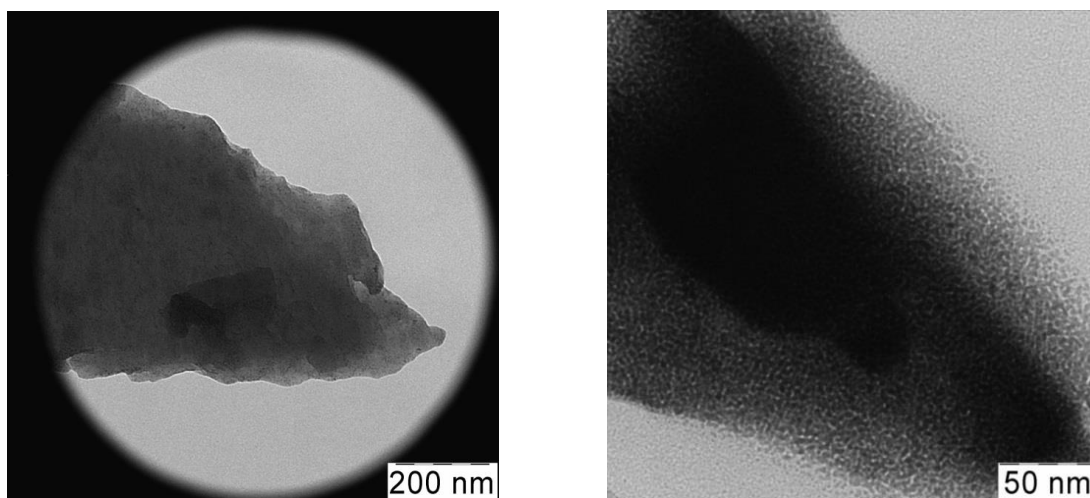


Рис. 4.29. Микрофотографии материала ПАМAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/14)-(2).

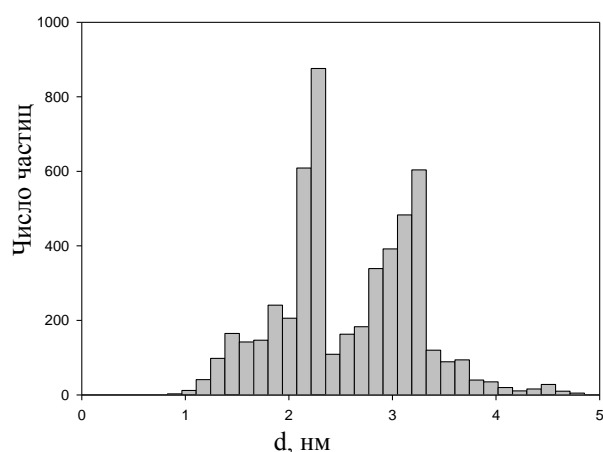


Рис. 4.30. Распределение частиц по размерам материала ПАМAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/14)-(2).

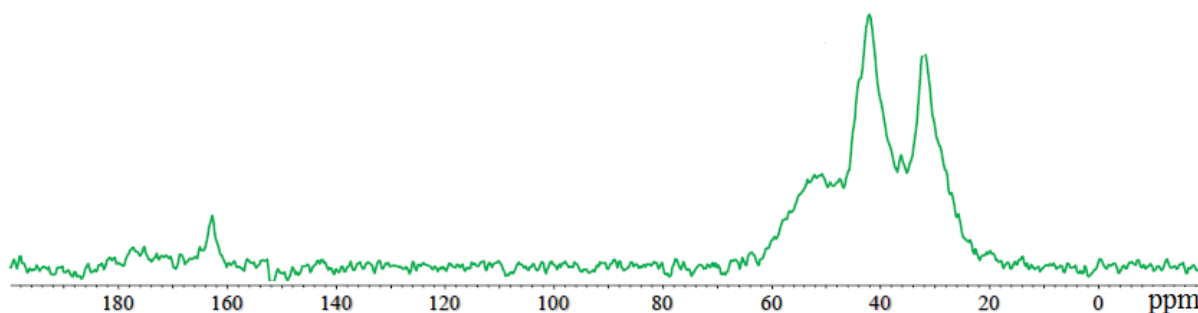


Рис. 4.31.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G2-HMDI(1/3)-Pd(1/8)-(2).

#### 4.2.30. Синтез материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G2-PDI(1/3) (300 мг) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (64.8 мг, 0.288 ммоль) в 30 мл хлористого метилена. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлористого метилена и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (109.8 мг, 2.88 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный слоистый порошок. Выход составил 70 мг.

ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 3311 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2927 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2856 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1631 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1549, 1510 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_2_{\delta}$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1450, 1404 ( $\text{CH}_2_{\delta}$ ); 1298, 1221, 1107, 1016 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 837, 823 ( $\text{C-H}_{\delta}$  в ароматике); 760, 648 ( $\text{C=C}_{\delta}$  в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.5 (46%), 285.5 (33%), 286.4 (9%), 288.4 (11%) (C 1s, 71.4%); 335.2 (50%) (Pd  $3d_{5/2}$ , 1.3%); 338.0 (50%) (Pd  $3d_{3/2}$ ); 399.5 (N 1s, 16.4%); 531.1 (O 1s, 10.9%).

АЭС-ИСП: 4.6% Pd.

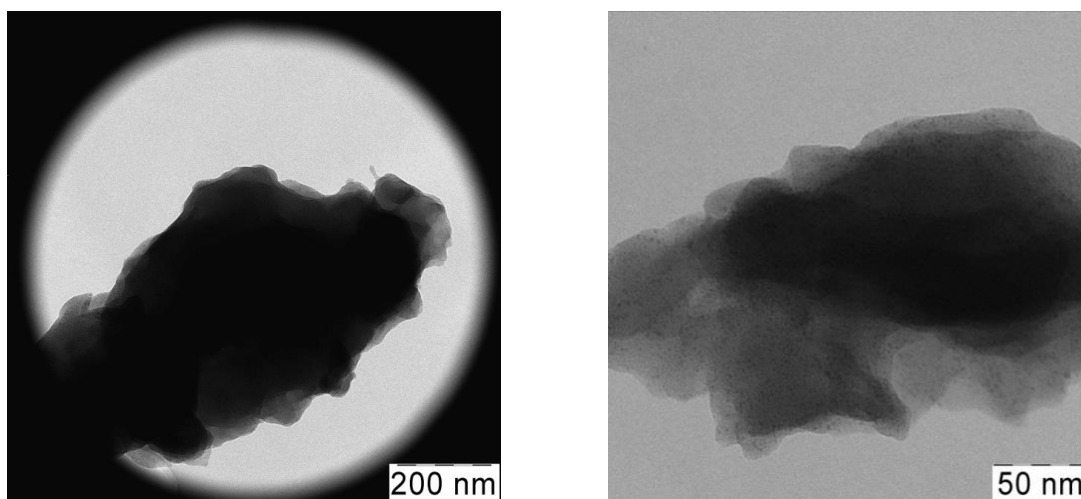


Рис. 4.32. Микрофотографии материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8).



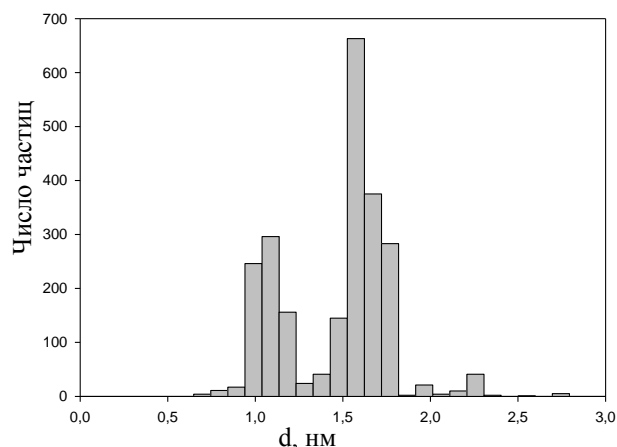


Рис. 4.33. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8).

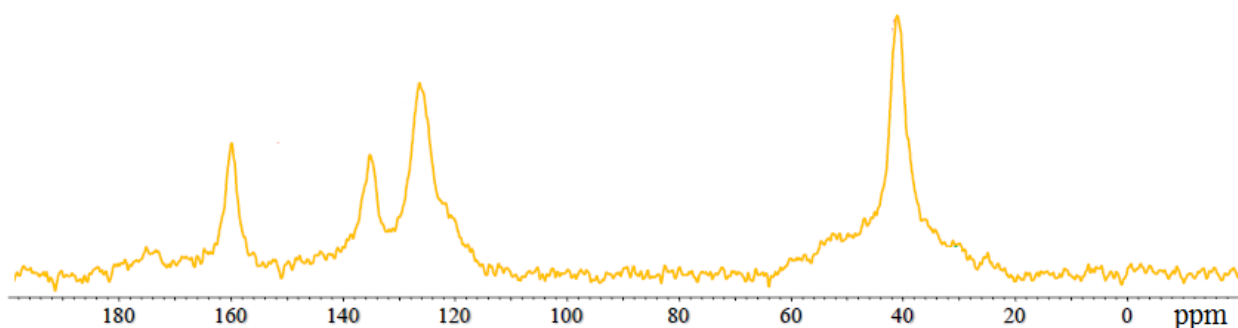


Рис. 4.34.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.2.31. Синтез материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/14)-(2)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.25. В результате реакции PAMAM-G2-PDI(1/3) (500 мг),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (160 мг, 0.714 ммоль), боргидрида натрия (271.2 мг, 7.14 ммоль) получили продукт, представлявший собой черный слоистый порошок. Выход составил 94 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3313 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2924 (C-H<sub>st</sub>); 2534 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1631 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1556, 1510 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1452, 1404 (CH<sub>2δ</sub>); 1298, 1221, 1109, 1014 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 833, 821 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 761, 640 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.6 (54%), 285.6 (30%), 286.6 (7%), 288.4 (9%) (C 1s, 75.9%); 335.0 (63%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 1.4%); 338.0 (37%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (95%), 401.1 (5%) (N 1s, 13.5%); 531.1 (O 1s, 9.2%).

АЭС-ИСП: 6.2% Pd.

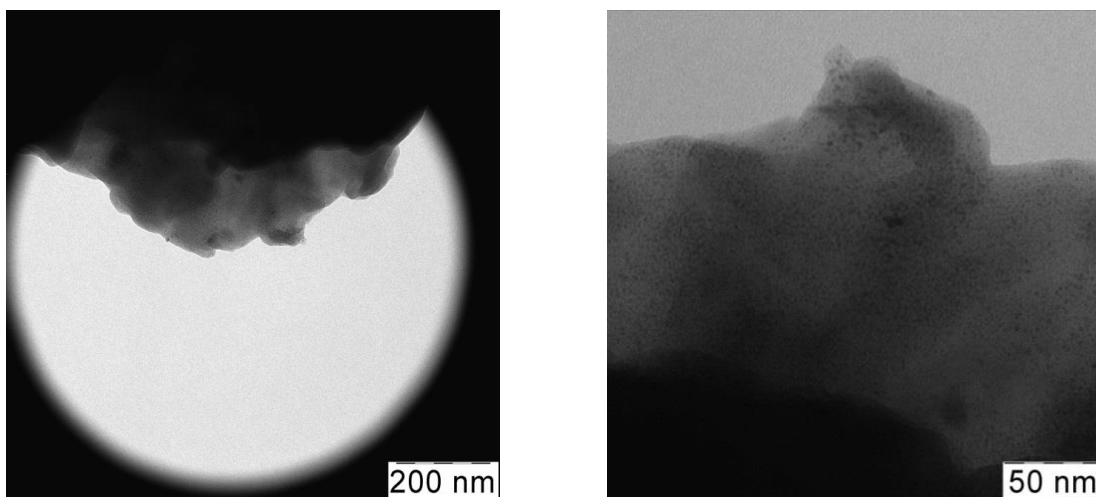


Рис. 4.35. Микрофотографии материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8)-(2).

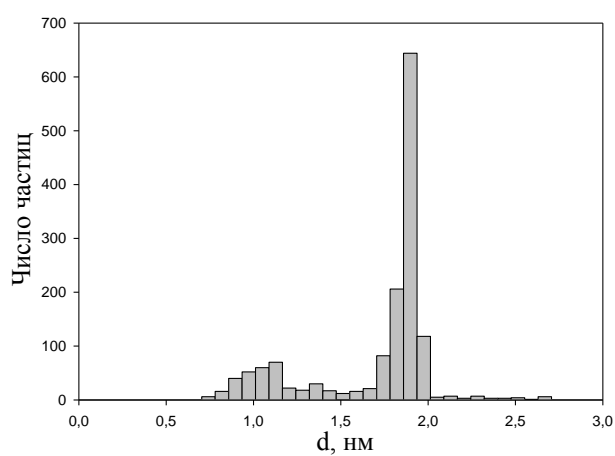


Рис. 4.36. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8)-(2).

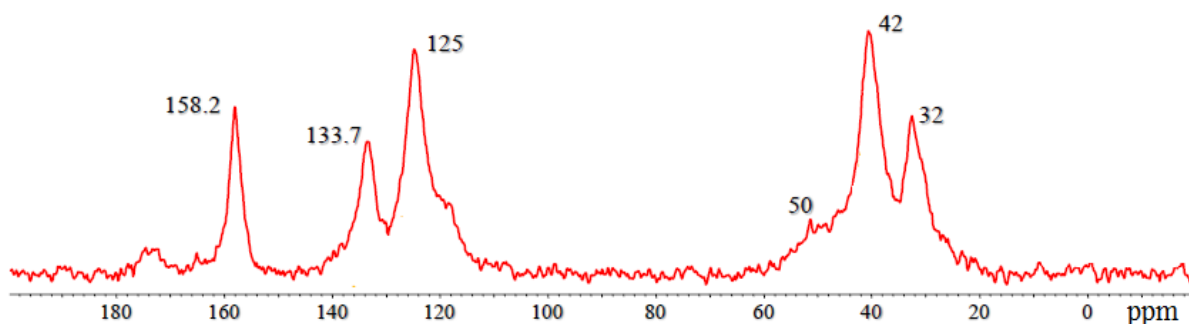


Рис. 4.37.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/8)-(2).

#### 4.2.32. Синтез материала PAMAM-G2-PDI(1/3)-Pd(1/16)-(3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.25. В результате реакции star-PAMAM-G2-PDI(1/3) (604 мг),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (201 мг, 0.898 ммоль), боргидрида натрия (341.2 мг, 8.98 ммоль) получили продукт, представлявший собой черный слоистый порошок. Выход составил 96 мг.

РФЭС (эВ): 284.4 (45%), 285.5 (37%), 286.5 (7%), 288.5 (11%) (C 1s, 59.2%); 335.2 (51%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 1.5%); 338.0 (49%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (N 1s, 26.7%); 531.0 (O 1s, 12.6%).

АЭС-ИСП: 6.8% Pd.

#### 4.2.33. Синтез материала PAMAM-G2-DMPDI(2/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G2-DMPDI(2/3) (743 мг) и Pd(OAc)<sub>2</sub> (386 мг, 1.722 ммоль) в 40 мл абсолютизированного хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (654 мг, 17.22 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой черный порошок. Выход составил 926 мг.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3305 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2933 (C-H<sub>st</sub>); 2864 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1635, 1589 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1516 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1454, 1392, 1321 (CH<sub>2δ</sub>); 1240, 1211, 1174, 1124, 1072, 1030 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 853, 814, 796 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 756, 648 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.3 (49%), 285.7 (43%), 288.2 (8%) (C 1s, 72.1%); 335.1 (39%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 1.0%); 337.9 (61%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (N 1s, 13.5%); 530.9 (42%), 532.6 (58%) (O 1s, 13.4%); 532.7 (Pd 3p<sub>3/2</sub>).

АЭС-ИСП: 4.1% Pd.

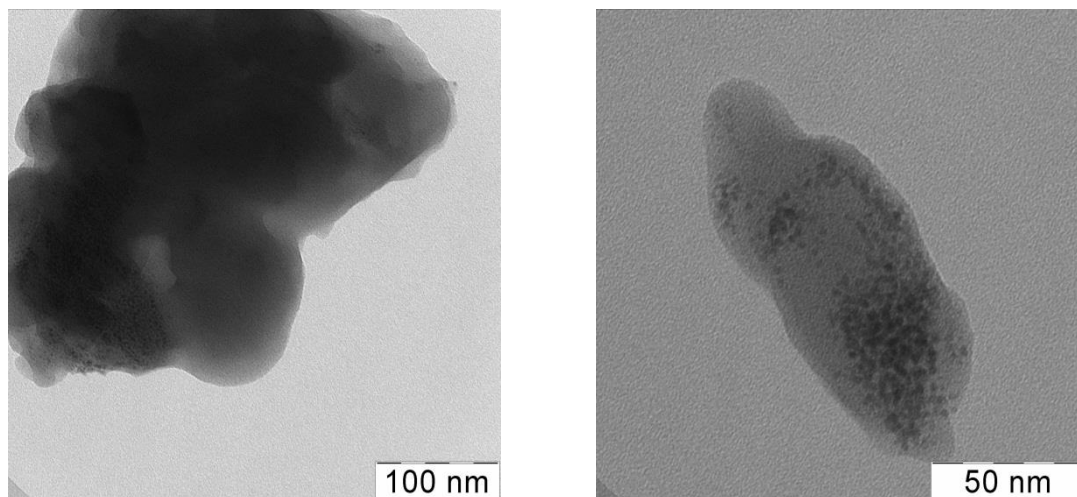


Рис. 4.38. Микрофотографии материала PAMAM-G2-DMPDI(2/3)-Pd(1/8).

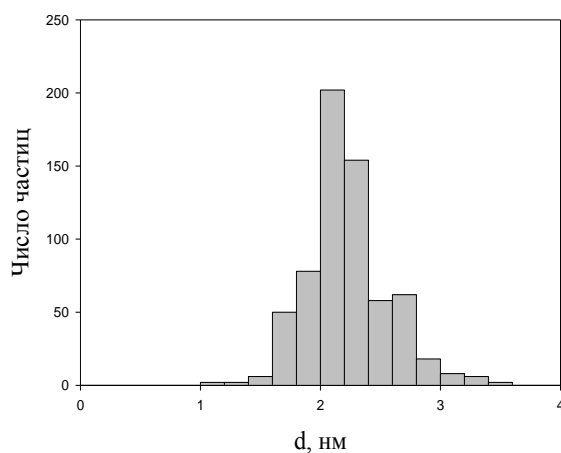


Рис. 4.39. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G2-DMPDI(2/3)-Pd(1/8).

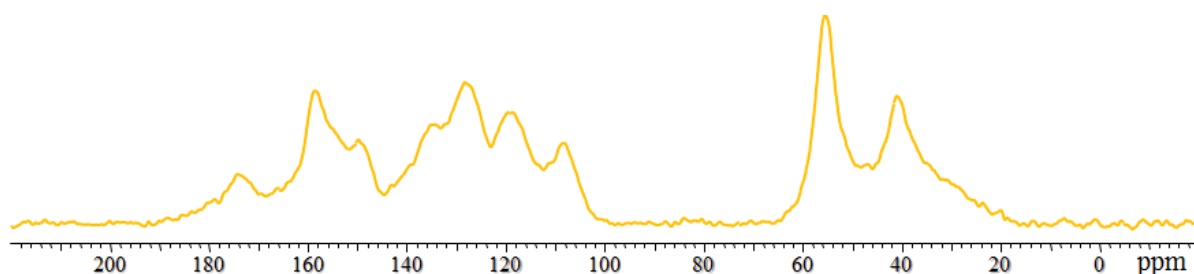


Рис. 4.40.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G2-DMPDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.34. Синтез материала *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(1)

Синтез проводился по методике, аналогичной 4.3.22. В качестве исходных веществ были взяты 386 мг *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1) и 144 мг (0.643 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в 50 мл хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (244 мг, 6.43 ммоль). Масса выделенного продукта, представлявшего собой черный порошок, составила 376 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3319 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2927 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2866 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1649, 1587 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1512 ( $\text{N-H}_\delta$ ,  $\text{CH}_2\delta$ ,  $\text{C-N-H}_\delta$ ); 1464, 1394, 1317 ( $\text{CH}_2\delta$ ); 1242, 1203, 1173, 1117, 1028 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 947, 845, 812 ( $\text{C-H}_\delta$  в ароматике); 750, 719, 683, 658 ( $\text{C=C}_\delta$  в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.3 (44%), 285.9 (46%), 288.2 (10%) ( $\text{C } 1s$ , 71.9%); 335.4 ( $\text{Pd } 3d_{5/2}$ , 6.4%); 399.5 ( $\text{N } 1s$ , 11.7%); 530.7 (16%), 532.6 (84%) ( $\text{O } 1s$ , 10.0%); 532.6 ( $\text{Pd } 3p_{3/2}$ ).

АЭС-ИСП: 8.4% Pd

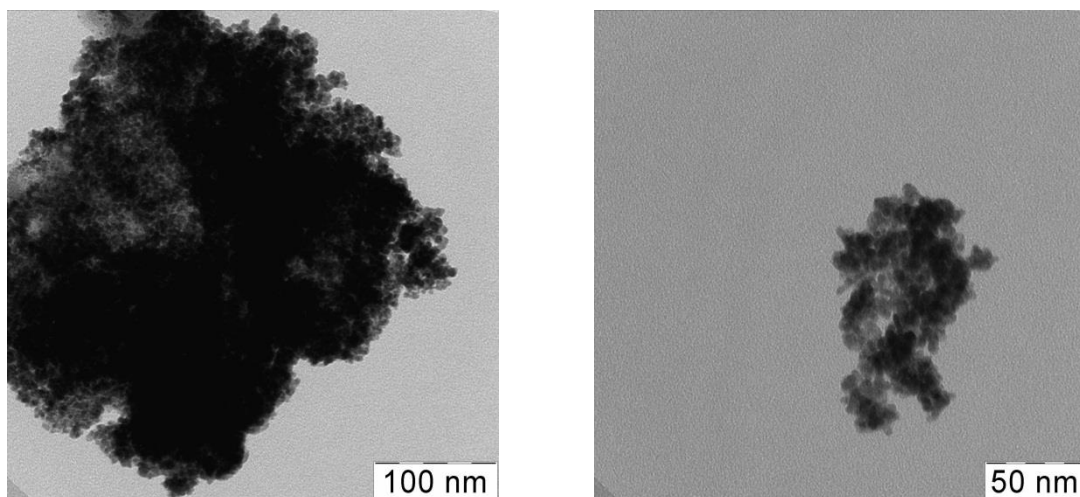


Рис. 4.41. Микрофотографии материала *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(1).

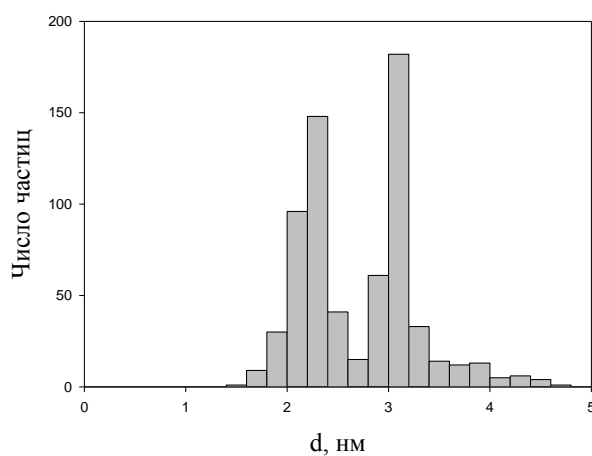


Рис. 4.42. Распределение частиц по размерам материала *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(1).

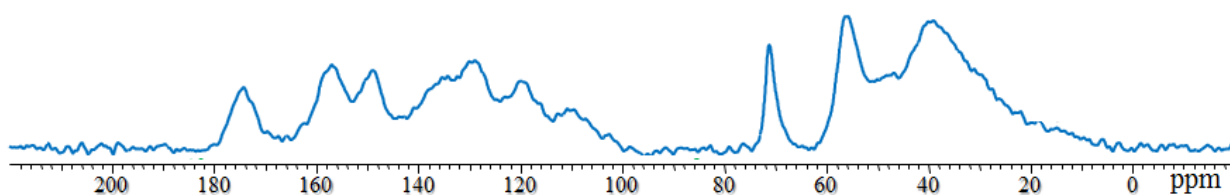


Рис. 4.43.  $^{13}\text{C}$  спектр *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(1).

#### 4.3.35. Синтез материала *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(2)

Синтез проводился по методике, аналогичной 4.3.22. В качестве исходных веществ были взяты 1 г *meso*-PAMAM-G2-DMPDI(1/1) и 213 мг (0.95 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в 50 мл хлороформа. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлороформа и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (0.633 г, 16.54 ммоль). Масса выделенного продукта, представлявшего собой черный порошок, составила 860 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3329 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2931 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2854 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1736, 1655, 1631, 1585 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1514 ( $\text{N-H}_\delta$ ,  $\text{CH}_2\delta$ ,  $\text{C-N-H}_\delta$ ); 1394, 1319 ( $\text{CH}_2\delta$ ); 1250, 1201, 1171, 1130,

1034 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 957, 930, 883, 818 (C-H<sub>δ</sub> в ароматике); 756, 720, 657 (C=C<sub>δ</sub> в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.4 (35%), 285.8 (44%), 286.6 (12%), 288.4 (9%) (C 1s, 58.9%); 335.8 (75%), 337.0 (16%), 338.4 (9%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 5.9%); 399.5 (86%), 400.6 (14%) (N 1s, 10.6%); 530.9 (30%), 532.5 (51%), 533.6 (15%), 535.1 (4%) (O 1s, 24.7%); 532.5 (Pd 3p<sub>3/2</sub>).

АЭС-ИСП: 6.0% Pd

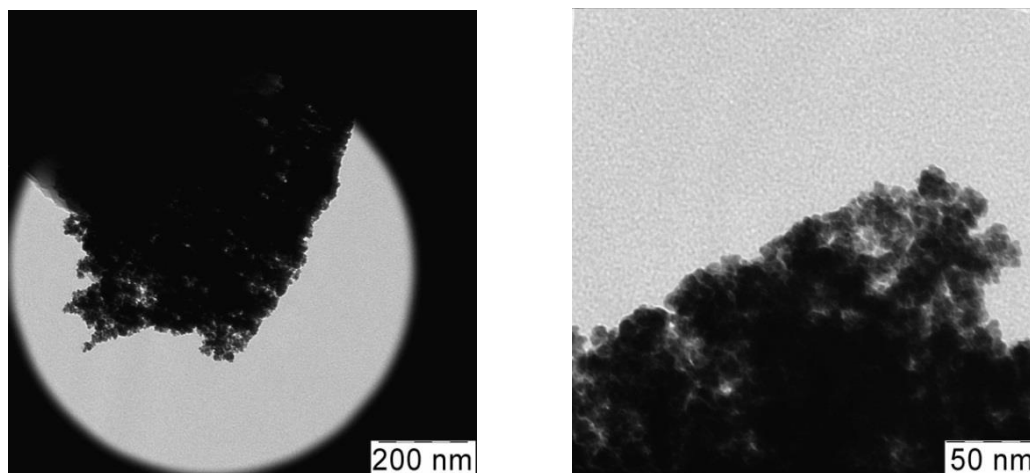


Рис. 4.44. Микрофотографии материала *meso*-ПАМАМ-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(2).

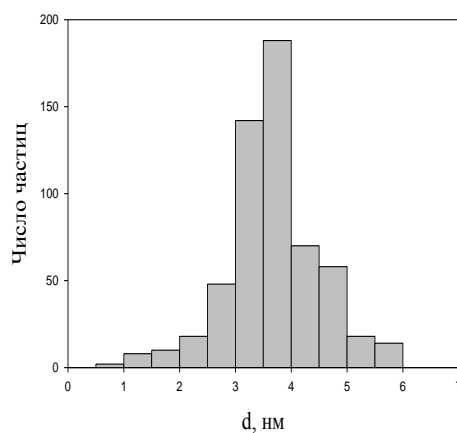


Рис. 4.45. Распределение частиц по размерам материала *meso*-ПАМАМ-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(2).

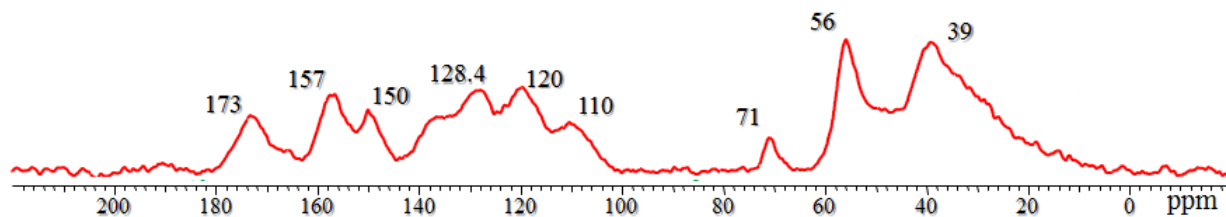


Рис. 4.46. <sup>13</sup>C спектр *meso*-ПАМАМ-G2-DMPDI(1/1)-Pd(1/8)-(2).

#### 4.3.37. Синтез материала ПАМAM-G3-HMDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали ПАМAM-G3-HMDI(1/3) (800 мг) и Pd(OAc)<sub>2</sub> (61.6 мг, 0.274 ммоль) в 30 мл хлористого метилена. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлористого метилена и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (104.4 мг, 2.736 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой полимер (как резина) темного цвета. Выход составил 530 мг.

ИК (см<sup>-1</sup>): 3244 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2918 (C-H<sub>st</sub>); 2860 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1630 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1547 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1454, 1335 (CH<sub>2δ</sub>); 1254, 1190, 1132, 1070, 1020 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.8 (53%), 285.8 (31%), 287.0 (5%), 288.1 (9%), 292.2 (2%) (C 1s, 74.2%); 338.2 (Pd 3d<sub>3/2</sub>; 0.3%); 399.5 (85%), 401.4 (15%) (N 1s, 14.7%); 531.2 (O 1s, 10.8%).

АЭС-ИСП: 1.7% Pd.

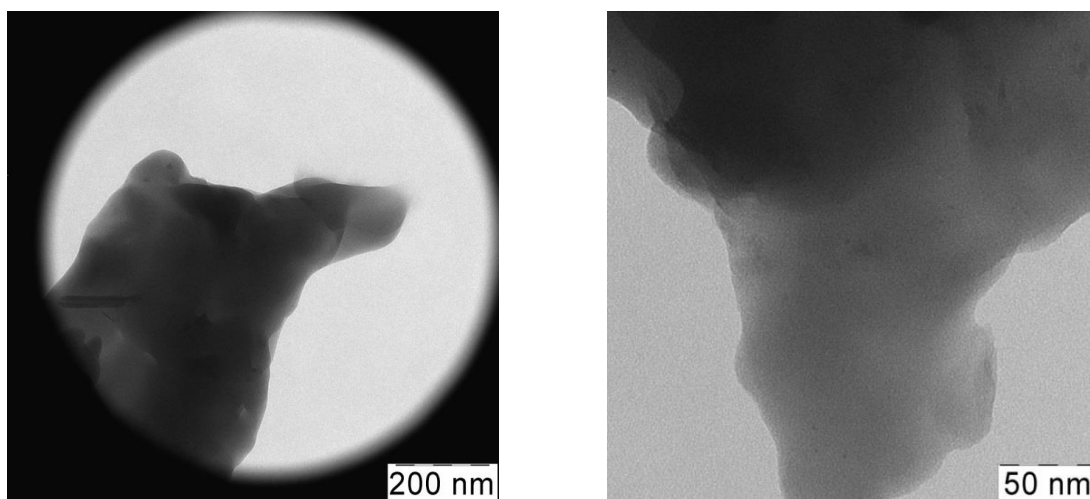


Рис. 4.47. Микрофотографии материала ПАМAM-G3-HMDI(1/3)-Pd(1/8).

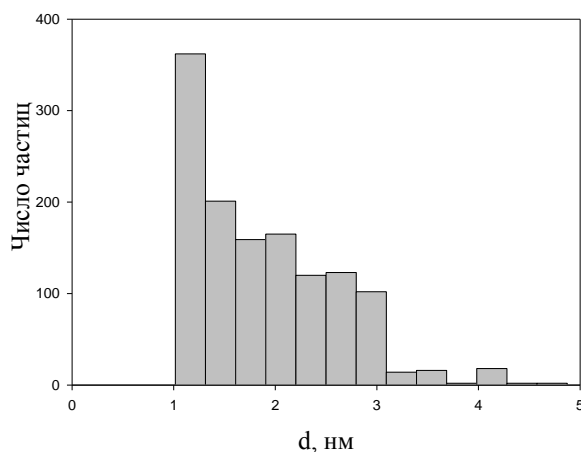


Рис. 4.48. Распределение частиц по размерам материала ПАМAM-G3-HMDI(1/3)-Pd(1/8).

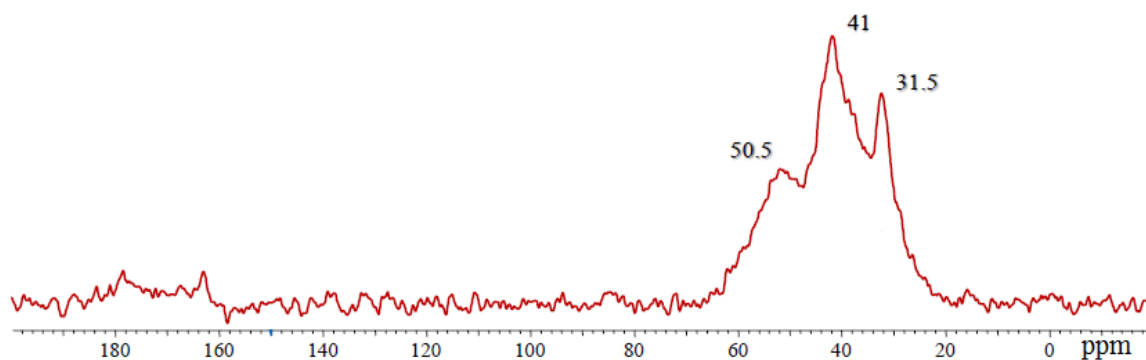


Рис. 4.49.  $^{13}\text{C}$  спектр РАМАМ-G3-HMDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.38. Синтез материала РАМАМ-G3-PDI(1/3)-Pd(1/8)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.19. В качестве исходных веществ брали РАМАМ-G3-PDI(1/3) (800 мг) и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (246 мг, 1.096 ммоль) в 30 мл хлористого метилена. Выделенный в результате реакции полупродукт суспендировали в смеси 30 мл хлористого метилена и 10 мл метанола и восстанавливали боргидридом натрия (416 мг, 10.944 ммоль). Полученный в результате реакции продукт представлял собой полимер (как резина) темного цвета. Выход составил 357 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3315 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2923 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2844 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1633 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1547, 1508 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_2_{\delta}$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1448, 1404 ( $\text{CH}_2_{\delta}$ ); 1298, 1241, 1211, 1182, 1107, 1043, 1011 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 924, 862, 806 ( $\text{C-H}_{\delta}$  в ароматике); 756, 694, 671, 654 ( $\text{C=C}_{\delta}$  в ароматике).

РФЭС (эВ): 284.3 (52%), 285.3 (26%), 286.2 (11%), 288.3 (10%) (C 1s, 60.7%); 335.1 (85%) (Pd 3d<sub>5/2</sub>, 1.6%); 338.0 (15%) (Pd 3d<sub>3/2</sub>); 399.5 (92%), 401.3 (8%) (N 1s, 21.9%); 531.6 (O 1s, 15.8%).

АЭС-ИСП: 13.7% Pd.

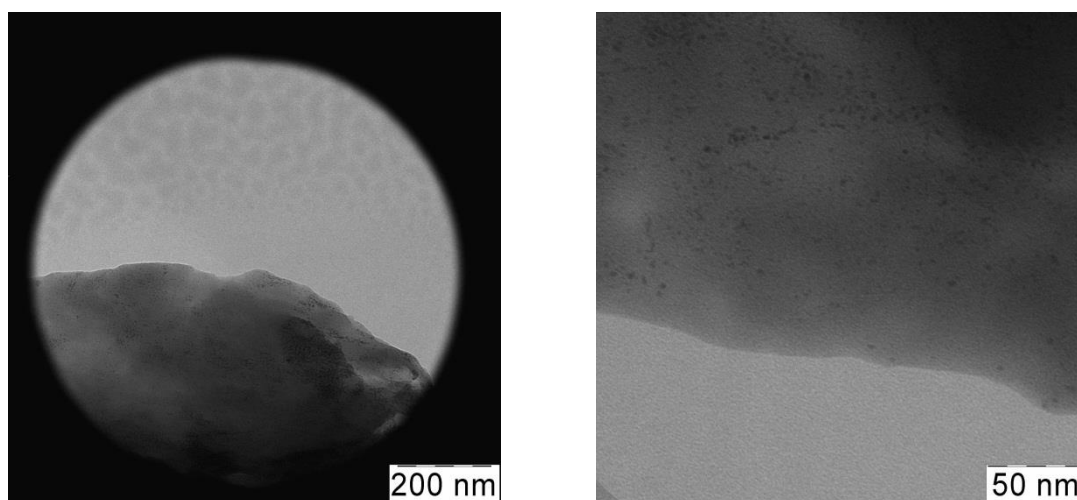


Рис. 4.50. Микрофотографии материала РАМАМ-G3-PDI(1/3)-Pd(1/8).



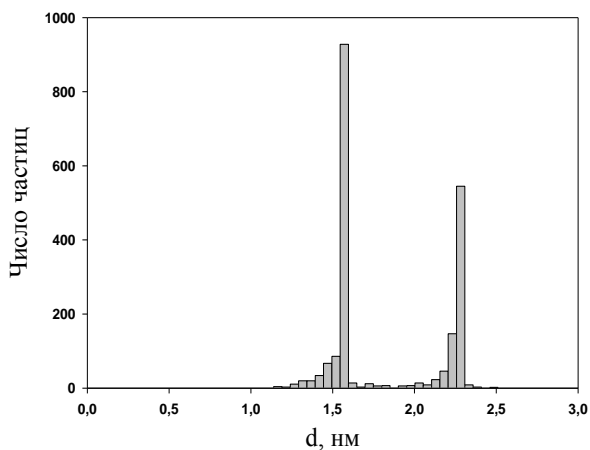


Рис. 4.51. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G3-PDI(1/3)-Pd(1/8).

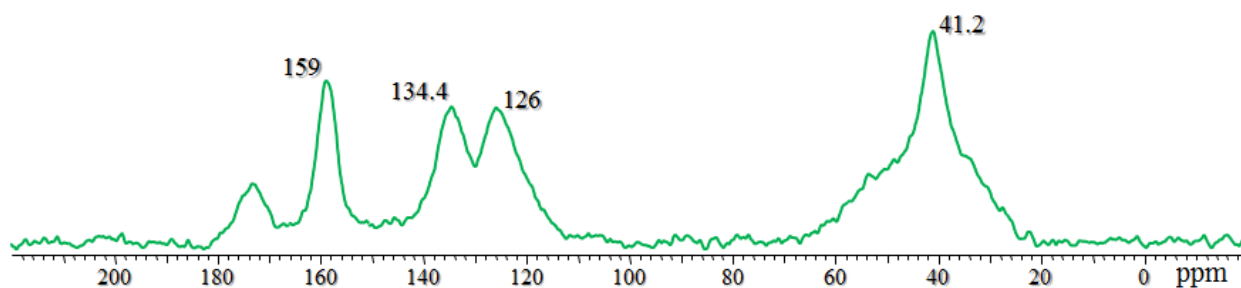


Рис. 4.52.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G3-PDI(1/3)-Pd(1/8).

#### 4.3.39. Синтез материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(1)

В колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 505 мг PAMAM-G1-HMDI(1/1) в 20 мл обезвоженного метанола и 10 мл хлороформа. К полученной суспензии при перемешивании добавляли 10 мг (0.03 ммоль)  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакцию проводили в течение 24 ч при комнатной температуре.

Затем добавили при перемешивании 150 мг (3.96 ммоль) боргидрида натрия. Реакционная смесь при этом потемнела, наблюдалось бурное выделение газа. Реакцию проводили в течение 12 ч при  $60^\circ\text{C}$ . По окончании реакции суспензия была досуха упарена на ротационном испарителе, полученный осадок был промыт два раза водой и один раз метанолом и высушен на воздухе при повышенной температуре. Масса продукта, представлявшего собой серый порошок, составила 648 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3365 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2914 (C-H<sub>st</sub>); 2846 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1684, 1637 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1568, 1541 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1477, 1433, 1323 (CH<sub>2δ</sub>); 1254, 1157, 1107, 1028 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.8 (30%), 285.8 (50%), 287.3 (4%), 288.5 (16%) (C 1s, 66.3%); 309.7 (Rh 3d<sub>5/2</sub>, 0.08%); 399.5 (89%), 400.5 (11%) (N 1s, 19.3%); 531.2 (74%), 532.4 (19), 533.4 (7%) (O 1s, 12.3%).

АЭС-ИСП: 0.4% Rh.

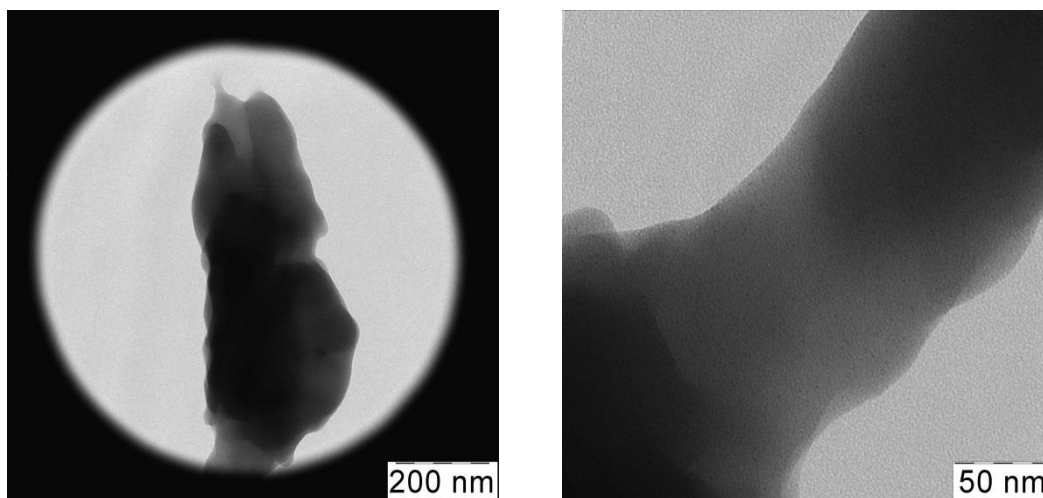


Рис. 4.53. Микрофотографии материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh(1).

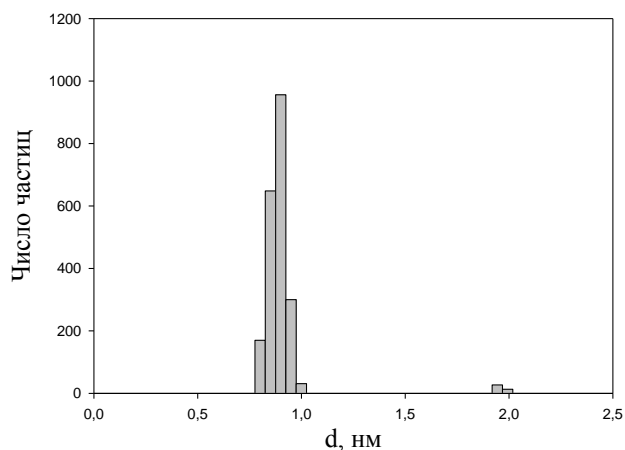


Рис. 4.54. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh(1).

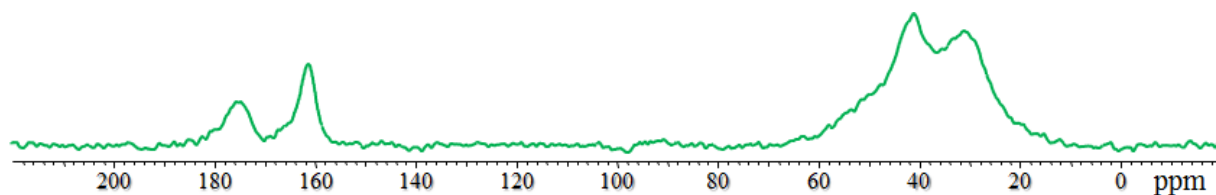


Рис. 4.55. <sup>13</sup>C спектр PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh(1).

#### 4.3.40. Синтез материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh(2)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G1-HMDI(1/1) (1200 мг) в 20 мл этанола и RhCl<sub>3</sub>\*4H<sub>2</sub>O (10 мг, 0.03 ммоль) в 10 мл дистиллированной H<sub>2</sub>O. Полученный в результате реакции полупродукт восстанавливали

боргидридом натрия (50 мг, 1.32 ммоль). Продукт реакции представлял собой светло-серый порошок. Выход составил 232 мг.

ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 3319 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2933 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2860 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1622 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1568, 1556, 1510 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_2_{\delta}$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1458, 1334 ( $\text{CH}_2_{\delta}$ ); 1259, 1132, 1043 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ).

РФЭС (эВ): 284.8 (37%), 285.7 (48%), 287.1 (3%), 288.4 (12%) (C 1s, 70.7%); 309.5 (Rh 3d<sub>5/2</sub>, 0.09%); 399.5 (84%), 400.3 (16%) (N 1s, 17.6%); 531.2 (66%), 532.1 (28%), 533.4 (6%) (O 1s, 11.7%).

АЭС-ИСП: 1.1% Rh.

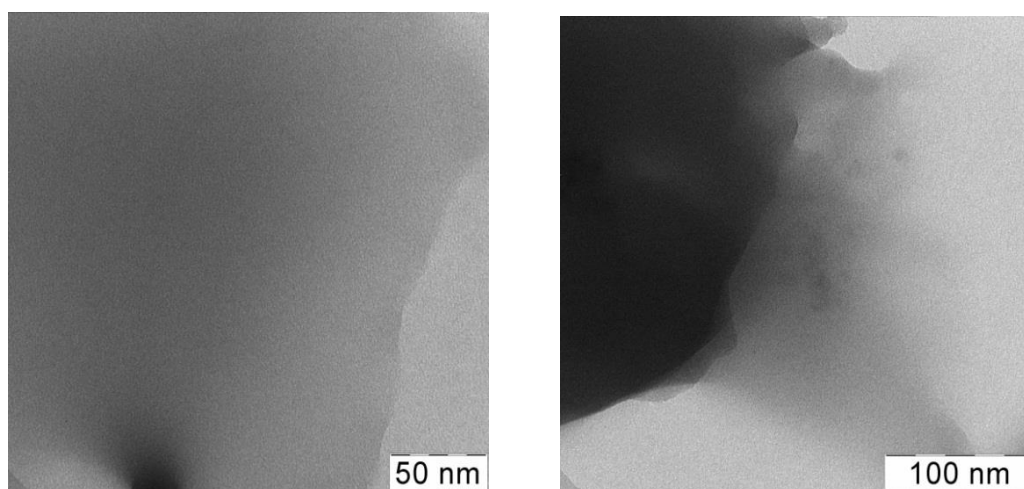


Рис. 4.56. Микрофотографии материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(2).

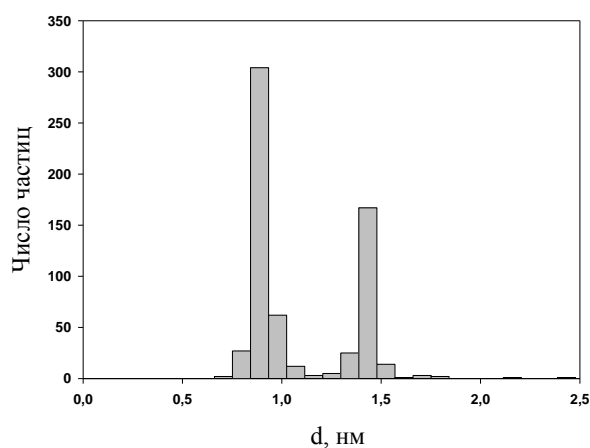


Рис. 4.57. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(2).

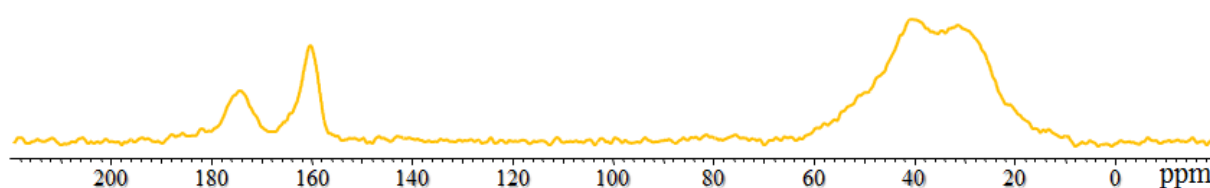


Рис. 4.58.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(2).

#### 4.3.41. Синтез материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(3)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G1-HMDI(1/1) (300 мг) в 20 мл толуола и  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (11 мг, 0.03 ммоль) в 10 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученный в результате реакции полупродукт восстанавливали боргидридом натрия (50 мг, 1.32 ммоль). Продукт реакции представлял собой светло-серый порошок. Выход составил 125 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3323 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2933 (C-H<sub>st</sub>); 2841 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1628 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1585, 1539, 1518 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1475, 1441, 1371, 1313 (CH<sub>2δ</sub>); 1242, 1139, 1105, 1041, 1014 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.6 (19%), 285.6 (61%), 286.9 (4%), 288.3 (16%) (C 1s, 66.1%); 309.5 (Rh 3d<sub>5/2</sub>, 0.21%); 399.5 (92%), 400.6 (8%) (N 1s, 21.1%); 531.0 (80%), 532.1 (17%), 533.4 (3%) (O 1s, 12.6%).

АЭС-ИСП: 1.8% Rh.

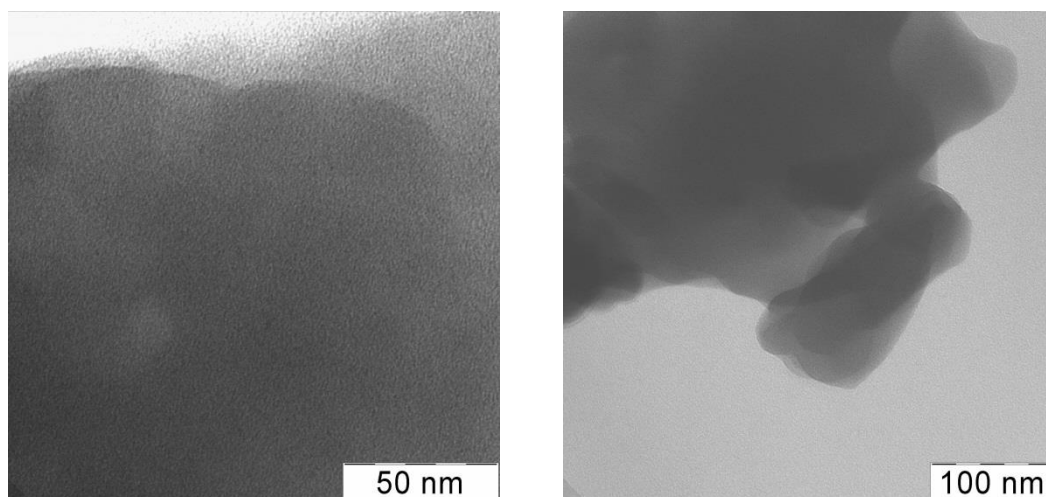


Рис. 4.59. Микрофотографии материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(3).

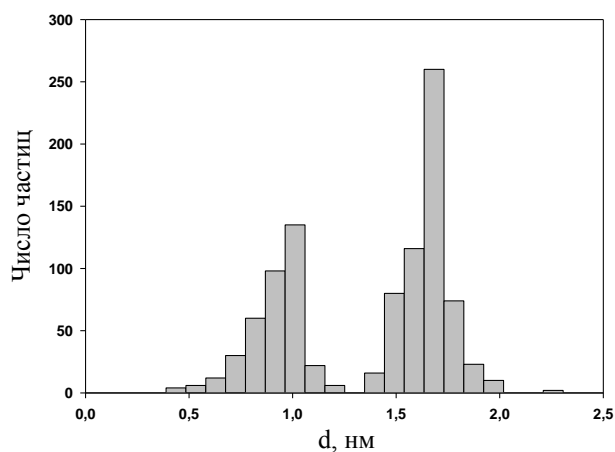


Рис. 4.60. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(3).

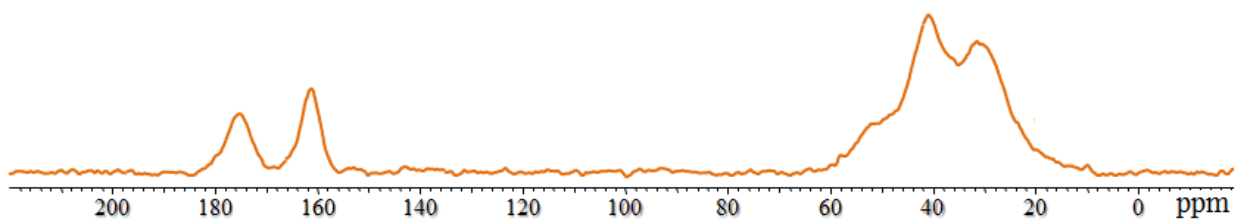


Рис. 4.61.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G1-HMDI(1/1)-Rh-(3).

#### 4.3.42. Синтез материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(1)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G2-HMDI(1/1) (1,709 г) в 20 мл этанола и  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (30 мг, 0.09 ммоль) в 10 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученный в результате реакции полупродукт восстанавливали боргидридом натрия (150 мг, 3.96 ммоль). Продукт реакции представлял собой серый порошок. Выход составил 1.049 г.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3313 (N-H<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 2916 (C-H<sub>st</sub>); 2854 (C-H<sub>st</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>st</sub>); 1635 (C=O<sub>st</sub> в NH-C(=O)); 1568, 1535 (N-H<sub>δ</sub>, CH<sub>2δ</sub>, C-N-H<sub>δ</sub>); 1435, 1363 (CH<sub>2δ</sub>); 1254, 1159, 1078, 1007 (C-N<sub>st</sub> в NH-C(=O)).

РФЭС (эВ): 284.5 (27%), 285.6 (47%), 287.4 (6%), 288.5 (20%) (C 1s, 58.1%); 399.5 (92%), 401.4 (8%) (N 1s, 14.0%); 531.4 (64%), 533.0 (27%), 534.1 (9%) (O 1s, 10.9%).

АЭС-ИСП: 0.3% Rh.

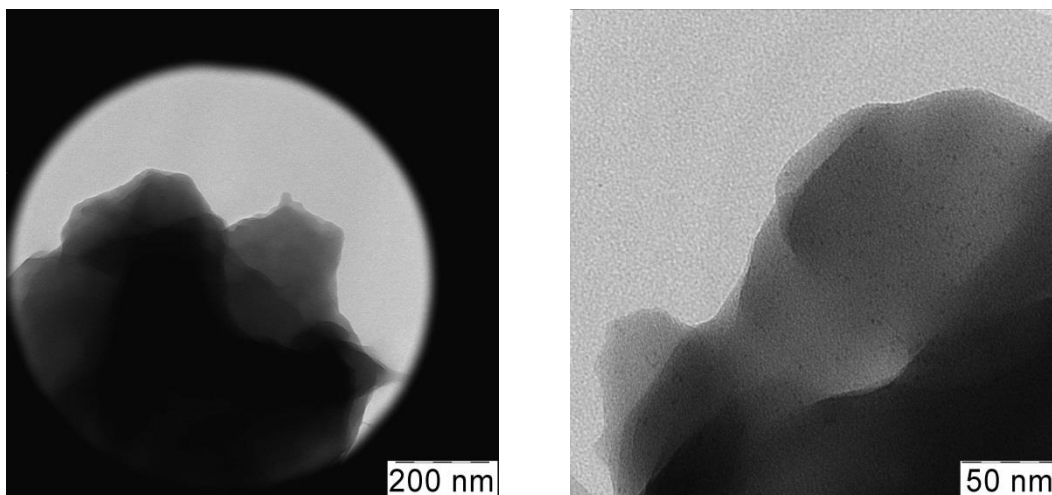


Рис. 4.62. Микрофотографии материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(1).

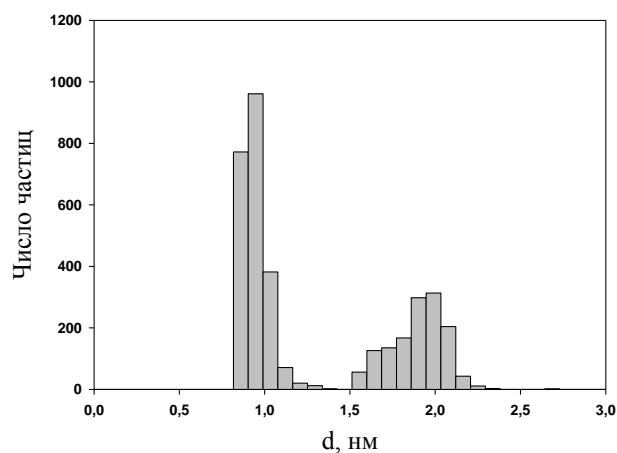


Рис. 4.63. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(1).

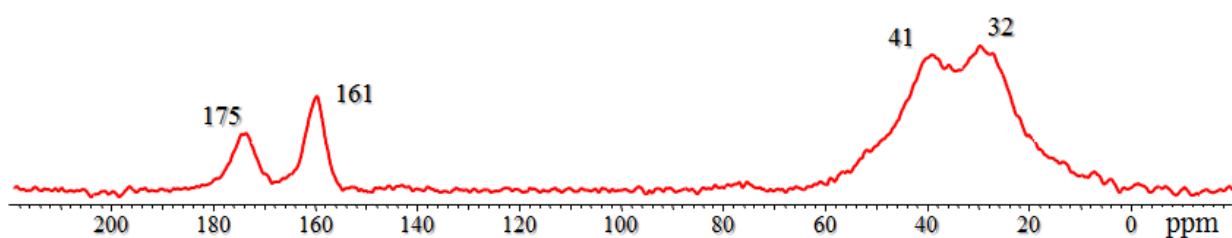


Рис. 4.64.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(1).

#### 4.3.42. Синтез материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(2)

Синтез проводили по методике, аналогичной 4.3.9. В качестве исходных веществ брали PAMAM-G2-HMDI(1/1) (500 мг) в 10 мл обезвоженного метанола, 10 мл этанола и 10 мл хлороформа и  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (11 мг, 0.03 ммоль) в 10 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученный в результате реакции полупродукт восстанавливали боргидридом натрия (50 мг, 1.32 ммоль). Продукт реакции представлял собой серый порошок. Выход составил 222 мг.

ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3326 ( $\text{N-H}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 2929 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ); 2848 ( $\text{C-H}_{\text{st}}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ ); 1645, 1626 ( $\text{C=O}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ); 1576, 1550, 1531 ( $\text{N-H}_{\delta}$ ,  $\text{CH}_{2\delta}$ ,  $\text{C-N-H}_{\delta}$ ); 1493, 1433, 1342 ( $\text{CH}_{2\delta}$ ); 1232, 1211, 1149, 1117, 1080 ( $\text{C-N}_{\text{st}}$  в  $\text{NH-C(=O)}$ ).

РФЭС (эВ): 284.5 (46%), 285.6 (39%), 288,1 (15%) (C 1s, 69.0%); 309.6 (Rh 3d<sub>5/2</sub>, 0.03%); 399.5 (73%), 400.5 (23%), 402.0 (4%) (N 1s, 13.6%); 531.2 (60%), 532.4 (31%), 533.8 (9%) (O 1s, 8.9%).

АЭС-ИСП: 0.5% Rh.

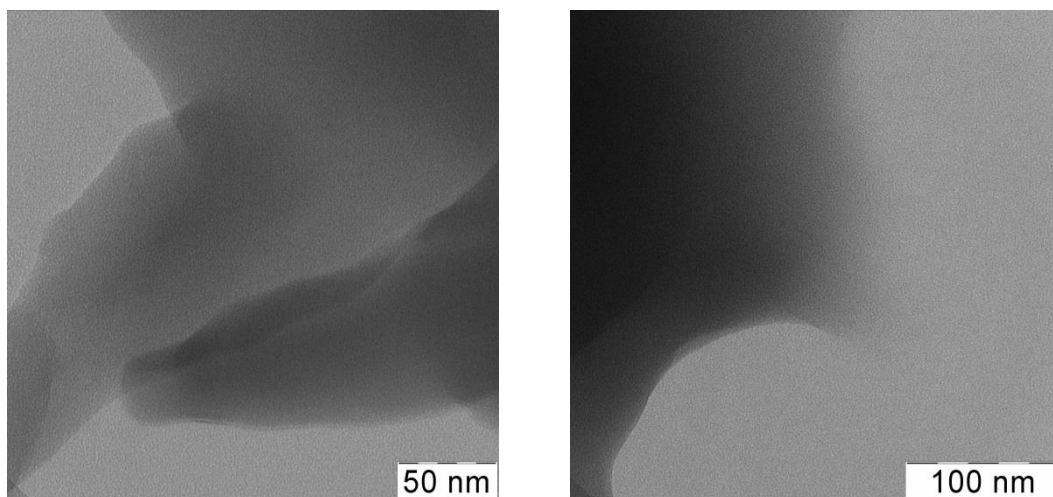


Рис. 4.65. Микрофотографии материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(2).

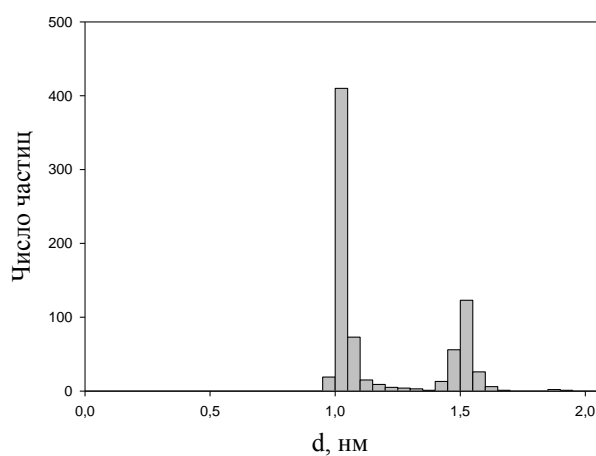


Рис. 4.66. Распределение частиц по размерам материала PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(2).

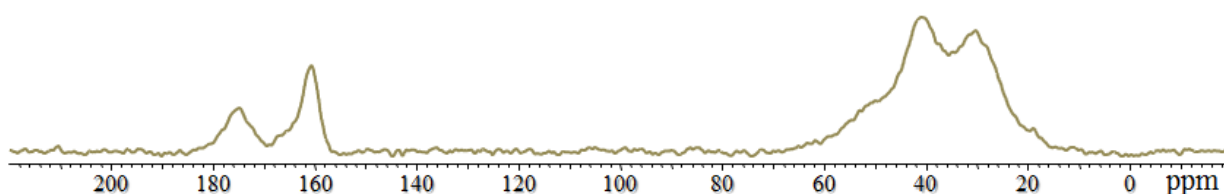


Рис. 4.67.  $^{13}\text{C}$  спектр PAMAM-G2-HMDI(1/1)-Rh-(2).

#### 4.4. Методики проведения каталитических экспериментов

##### 4.4.1. Общая методика гидрирования в присутствии палладиевых катализаторов

В стальной термостатируемый автоклав, снабженный пробиркой-вкладышем и магнитной мешалкой, помещали катализатор и субстрат из расчета 1 мг катализатора на 1.6-13.1 ммоль субстрата. При гидрировании метилакрилата в качестве растворителя использовали ацетон. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 5, 10, 15 или 30 атм., и подключали к термостату. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 80 или 85<sup>0</sup>С в течение 15 или 30 мин, 1 часа, после чего реактор охлаждали ниже комнатной

температуры и разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа ChromPack CP9001 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 30 м\*0,2 мм с привитой фазой SE-30. Хроматограммы записывались и анализировались на компьютере с использованием программы Maestro 1.4.

#### *4.4.2. Общая методика гидрирования в присутствии родиевых катализаторов*

В стальной термостатируемый автоклав, снабженный пробиркой-вкладышем и магнитной мешалкой, помещали катализатор и субстрат из расчета 1 мг катализатора на 1.6 – 13.1 ммоль субстрата. При гидрировании бензола, фенола и дигидроксibenзолов в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 10 или 30 атм., и подключали к термостату. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 80, 85 или 90 °С в течение 15 или 30 мин, 1 или 2 часов, после чего реактор охлаждали ниже комнатной температуры и разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа ChromPack CP9001 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 30 м\*0,2 мм с привитой фазой SE-30. Хроматограммы записывались и анализировались на компьютере с использованием программы Maestro 1.4.



## 5. 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 C=C 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 дигидроксibenзолов 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, что данная реакция протекает эффективно при использовании воды в качестве растворителя.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karakhanov, E.A.; Maximov, A.L.; Skorin, 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.
2. Jacinto, M.J.; Landers, R.; Rossi, L.M. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones. // *Catalysis Communications*. - 2009. - V. 10. - P. 1971-1974.
3. Ren, Zh.; Wang, H.-L.; Cai, Y.-Q.; Chen, M.; Qian, D.-J. Construction of Pd(II)-poly(4-vinylpyridine) multilayers on quartz substrate surface as heterogeneous catalyst for selective hydrogenation of aromatic conjugated alkenes. // *Materials Chemistry and Physics*. - 2011. - V. 127. - P. 310-315.
4. Chen, J.; Liu, X.; Zhang, F. Composition regulation of bimetallic RuPd catalysts supported on porous alumina spheres for selective hydrogenation. // *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - V. 259. - P. 43-52.
5. Abu-Reziq, R.; Shenglof, M.; Penn, L.; Cohen, T.; Blum, J. Hydrogenation of arenes, alkenes and alkynes catalyzed by a sol-gel entrapped mixture of  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  and  $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ . // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2008. - V. 290. - № 1-2. - P. 30-34.
6. Canning, A.S.; Jackson, S.D.; Monaghan, A.; Wright, T. C-5 alkene hydrogenation: Effect of competitive reactions on activity and selectivity. // *Catalysis Today*. - 2006. - V. 116. - P. 22-29.
7. Marín-Astorga, N.; Pecchi, G.; Fierro, J.L.G.; Reyes, P. A comparative study of Pd supported on MCM-41 and  $\text{SiO}_2$  in the liquid phase hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes mixtures. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2005. - V. 231. - № 1-2. - P. 67-74.
8. Du, W.Q.; Rong, Z.M.; Liang, Y.; Wang, Y.; Lu, X.Y.; Wang, Y.F.; Lu, L.H. Chemoselective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes with modified Pd/C catalyst. // *Chinese Chemical Letters*. - 2012. - V. 23. - № 7. - P. 773-776.
9. Cram, D.J.; Allinger, N.L. Macro rings. XIII. Synthesis and properties of 1,7-cyclododecadiyne and related compounds. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1956. - V. 78. - № 11. - P. 2518-2524.
10. Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Chandrashekar, G.; Shyamsunder, T. Pd/ $\text{CaCO}_3$  in liquid poly(ethylene glycol) (PEG): an easy and efficient recycle system for partial reduction of alkynes to cis-olefins under a hydrogen atmosphere. // *Tetrahedron Letters*. - 2004. - V. 45. - P. 2421-2423.
11. Zhang, J.; Sun, X.-Z.; Poliakoff, M.; George, M.W. Study of the reaction of  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  with alkenes in polyethylene films under high-pressure hydrogen and the Rh-catalysed hydrogenation of alkenes. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2003. - V. 678. - P. 128-133.
12. Lu, F.; Liu, J.; Xu, J. Synthesis of PVP-Ru amphiphilic microreactors with Ru nanocatalysts and their application in the fast hydrogenation of unsaturated compounds in aqueous media. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2007. - V. 271. - P. 6-13.
13. Kuwata, Sh.; Kura, S.; Ikariya, T. Hydrogenation of cyclohexene catalyzed by ruthenium nitrosyl complexes: Crystal structures of catalyst precursors  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu^2\text{-NO})_2\text{RuCp}^*]$  and  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NO})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ). // *Polyhedron*. - 2006. - V. 26. - P. 4659-4663.

14. Álvaro, V.F.D.; Johnstone, R.A.W. High surface area Pd, Pt and Ni ion-exchanged Zr, Ti and Sn(IV) phosphates and their application to selective heterogeneous catalytic hydrogenation of alkenes. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2008. - V. 280. - № 1–2, 4. - P. 131–141.
15. Adams, R.; Voorhees, V.; Shriner, R. L. Platinum catalyst for reductions. // *Organic Syntheses Collective*. - 1928. - V. 8. - P. 92–97.
16. Scheeren, C.W.; Domingos, J.B.; Machado, G.; Dupont, J. Hydrogen reduction of Adams' catalyst in ionic liquids: formation and stabilization of Pt(0) nanoparticles. // *J. Phys. Chem. C*. - 2008. - V. 112. - P. 16463–16469.
17. Devred, F.; Gieske, A.H.; Adkins, N.; Dahlborg, U.; Bao, C.M.; Calvo-Dahlborg, M.; Bakker, J.W.; Nieuwenhuys, B.E. Influence of phase composition and particle size of atomised Ni–Al alloy samples on the catalytic performance of Raney-type nickel catalysts. // *Applied Catalysis A: General*. - 2009. - V. 356. - P. 154–161.
18. Augustine, R.L. Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. // Marcel Dekker. Inc. – New York. Basel. Hong Kong – 1995.
19. Caballero, V.; Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J.M.; Romero, A.A.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Serrano, I.; Hidalgo, J.M.; Llobet, A. Efficient hydrogenation of alkenes using a highly active and reusable immobilized Ru complex on AlPO<sub>4</sub>. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2009. - V. 308. - P. 41–45.
20. Nkosi, B.S.; Coville, N.J. The hydrogenation of alkenes and alkynes in the presence of [Ru(COD)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: a comparison with the [RuH(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> alkyne hydrogenation catalyst. // *Journal of Molecular Catalysis*. - 1987. - V. 39. - P. 313–322.
21. Cadu, A.; Andersson, P.G. Development of iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation: New catalysts, new substrate scope. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2012. - V. 714. - P. 3–11.
22. Taqui Khan, M.M.; Taqui Khan, B.; Begum, S. Thermodynamics of homogeneous hydrogenation. Part IV. Synthesis, characterization and hydride formation of the Pd(II) complexes chloro-bis(diphenylphosphinoethyl)amine palladium(II) chloride and chloro-tris(diphenylphosphinoethyl)amine palladium(II) chloride and their catalysis in the homogeneous hydrogenation of cyclohexene. // *Journal of Molecular Catalysis*. - 1988. - V. 45. - P. 305 – 317.
23. Lin, J.; Pittman, Ch.U. Homogeneous styrene hydrogenation catalyzed by the pyrophosphito-bridged Pt<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>4-</sup> complex. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1996. - V. 512. - № 1–2. - P. 69–78.
24. Ogwen, A.O.; Ojwach, S.O.; Akerman, M.P. Cationic pyridyl(benzoazole) ruthenium(II) complexes: Efficient and recyclable catalysts in biphasic hydrogenation of alkenes and alkynes. // *Applied Catalysis A: General*. - 2014. - V. 486. - P. 250–258.
25. Osborn, J.A.; Jardine, F.H.; Young, J.F.; Wilkinson, G. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. // *Journal of The Chemical Society: A*. - P. 1711–1732.
26. Parmar, Dh.U.; Bhatt, Sh.D.; Bajaj, H.C.; Jasra R.V. Hydrogenation of alkenes and aromatic hydrocarbons using water-soluble RuCl<sub>2</sub>(TPPTS)<sub>3</sub> in aqueous medium. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2003. – V. 202. – P. 9–15.
27. Bonnaire, R. Hydrogenation homogene catalysee par les composes de coordination des platinoides. 2. Influence de la nature des substituants sur l'activite catalytique des composes de

- la serie [IrCl(COD)(PPh<sub>2</sub>Cy)]. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1978. – V. 161. P. 41-45.
28. Masson, J.-P.; Bahsoun, A.A.; Youinou, M.-T.; Osborn, J.A. «A rendezvous with an old flame»: revisiting olefin hydrogenation with new rhodium and iridium catalysts. // *C. R. Chimie*. – 2002. – V. 5. – P. 303–308.
  29. Rousseau, C.; Evrard, M.; Petit, F. Etude stereochemique de l'hydrogenation en phase homogene d'olefines methylenique bicycliques catalysee par un tris(triphenylphosphine)halogeno-rhodium. // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1979. – V. 5. – P. 163-173.
  30. Metallinos, C.; Van Belle, L. Asymmetric hydrogenation of alkenes with planar chiral 2-phosphino-1-aminoferrrocene-iridium(I) complexes. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2011. – V. 696. – P. 141-149.
  31. Halterman, R.L. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. V. 1, Jacobsen, E.H.; Pfalz, A.; Yamamoto, H., Eds. - Springer Verlag. – Berlin. – 1999. - Ch. 5.2. - P. 183-195.
  32. Louie, J.; Bielawski, C.W.; Grubbs, R.H. Tandem catalysis: the sequential mediation of olefin metathesis, hydrogenation, and hydrogen transfer with single ruthenium complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 11312-11313.
  33. Ohta, T.; Miyake, T.; Seido, N.; Kumobayashi, H.; Takaya, H. Asymmetric hydrogenation of olefins with aprotic oxygen functionalities catalyzed by BINAP-Ru(II) complexes. // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – P. 357-363.
  34. Cheruku, P.; Diesen, J.; Andersson, P.G. Asymmetric hydrogenation of di- and trisubstituted enol phosphinates with N,P-ligated iridium complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 5595-5599.
  35. Tolstoy, P.; Engman, M.; Paptchikhine, A.; Bergquist, J.; Church, T.L.; Leung, A.W.-M.; Andersson, P.G.; Iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation yielding chiral diarylmethines with weakly coordinating or noncoordinating substituents. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 8855-8860.
  36. Iseki, K.; Kuroki, Y.; Nagai, T.; Kobayashi, Y. Preparation of optically active 2-(trifluoromethyl)alkan-1-ols by catalytic asymmetric hydrogenation. // *J. Fluorine Chem.* – 1994. – V. 69. – P. 5-6.
  37. Koenig, K.E.; Bachman, G.L.; Vineyard, B.D. Asymmetric hydrogenation of geminal-substituted vinyl acetates. // *J. Org. Chem.* – 1980. – V. 45. – P. 2362-2365.
  38. Engman, M.; Cheruku, P.; Tolstoy, P.; Bergquist, J.; Völker, S.F.; Andersson, P.G. Highly selective iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation of trifluoromethyl olefins: a new route to trifluoromethyl-bearing stereocenters. // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – V. 351. – P. 375-378.
  39. Ohta, T.; Takaya, H.; Kitamura, M.; Nagai, K.; Noyori, R. Asymmetric Hydrogenation of unsaturated carboxylic acids catalyzed by BINAP-rutenium(II) complexes. // *J. Org. Chem.* – 1987. – V. 52. – P. 3174-3176.
  40. Johnstone, R.A.W.; Wilby, A.H.; Entwistle, I.D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. // *Chem. Rev.* – 1985. – V. 85. – P. 129-170.
  41. Basu, B.; Mosharef, M.; Bhuiyan, H.; Das, P.; Hossain, I. Catalytic transfer reduction of conjugated alkenes and an imine using polymer-supported formats. // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – V. 44. – P. 8931–8934.

42. Xiang, J.; Sun E.-X.; Lian, Ch.-X.; Yuan, W.-Ch.; Zhu, J.; Wang, Q.; Deng, J. The highly chemoselective transfer hydrogenation of the carbon-carbon double bond of conjugated nitroalkenes by a rhodium complex. // *Tetrahedron*. – 2012. – V. 68. – P. 4609-4620.
43. Ballini, R.; Petrini, M. Recent synthetic developments in the nitro to carbonyl conversion (Nef reaction). // *Tetrahedron*. – 2004. – V. 60. – P. 1017–1047.
44. Dahlen, A.; Hilmersson, G. Selective reduction of carbon-carbon double and triple bonds in conjugated olefins mediated by  $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{amine}$  in THF. // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – V. 44. – P. 2661–2664.
45. Tran, A.T.; Huynh, V.A.; Friz, E.M.; Whitney, S.K.; Cordes, D.B. A general method for the rapid reduction of alkenes and alkynes using sodium borohydride, acetic acid, and palladium. // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – V. 50. – P. 1817–1819.
46. Nishimura, S. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis* // John Wiley and Sons, Inc. – New York. – 2001.
47. Bond, G.C.; Wells, P.B. Hydrogenation of the acetylene. I. Reaction of acetylene with hydrogen catalysed by alumina-supported platinum. // *J. Catal.* – 1965. – V. 4. – № 2. – P. 211-219.
48. Bond, G.C.; Wells, P.B. Hydrogenation of the acetylene. II. Reaction of acetylene with hydrogen catalysed by alumina-supported palladium. // *J. Catal.* – 1966. – V. 5. - № 1. – P. 65-73.
49. Bond, G.C.; Wells, P.B. Hydrogenation of the acetylene. III. Reaction of acetylene with hydrogen catalysed by alumina-supported rhodium and iridium. // *J. Catal.* – 1966. – V. 5. - № 3. – P. 419-427.
50. Kennedy, D.R.; Webb, G.; Jackson, S.D.; Lennon, D. Propyne hydrogenation over alumina-supported palladium and platinum catalysts. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 259. – P. 109-210.
51. Jackson, S.D.; Kelly, G. Hydrogenation of propyne to propene over platinum/silica. // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1994. – V. 87. – P. 275-286.
52. Garcia, P.E.; Lynch, A.S.; Monaghan, A.; Jackson, S.D. Using modifiers to specify stereochemistry and enhance selectivity and activity in palladium-catalysed, liquid phase hydrogenation of alkynes. // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 164. – P. 548-551.
53. Molnar, A.; Smith, G.V.; Bartok, M. Selective hydrogenation of alkynes over metallic glasses. // *Journal of Catalysis*. – 1986. – V. 101. – P. 67-72.
54. Bartok, M. *Stereochemistry of heterogeneous metal catalysis* // John Wiley and Sons, Inc. – New York. – 1995.
55. Mastalir, Á.; Király, Z.; Berger, F. Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes. // *Applied Catalysis A: General*. 2004. – V. 269. – P. 161–168.
56. Cram, D.J.; Allinger, N.L. *Macro rings*. XIII. Synthesis and properties of 1,7-cyclododecadiyne and related compounds. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78. – № 11. – P. 2518–2524.
57. Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Chandrasekhar, G.; Shyamsunder, T. Pd/ $\text{CaCO}_3$  in liquid poly(ethylene glycol) (PEG): an easy and efficient recycle for partial reduction of alkynes to cis-olefins under a hydrogen atmosphere. // *Tetrahedron Letters*. – 2004. – V. 45. – P. 2421-2423.

58. Bridier, B.; Perez-Ramirez, J. Selectivity patterns in heterogeneously catalyzed hydrogenation of conjugated ene-yne and diene compounds. // *Journal of Catalysis*. – 2011. – V. 284. – P. 165–175.
59. Nikles, M.; Bur, D.; Sequin, U. Stereoselective partial hydrogenation of the triple bond in methyl-2-ethyl-6,6-dimethylhept-2-en-4-ynoate: a comparison of Lindlar and monmorillonite catalysts. // *Tetrahedron*. – 1990. – V. 46. - № 5. – P. 1569-1578.
60. Kacer, P.; Kuzma, M.; Cerveny, L. The molecular structure effects in hydrogenation of cycloalkylsubstituted alkynes and alkenes on platinum and palladium catalysts. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 259. – P. 179-183.
61. Niu, M.; Wang, Y.; Li, W.; Jiang, J.; Jin, Z. Highly efficient and recyclable ruthenium nanoparticle catalyst for semihydrogenation of alkynes. // *Catalysis Communications*. – 2013. – V. 38. – P. 77-81.
62. Carencio, S.; Leyva-Perez, A.; Concepcion, P.; Boissiere, C.; Mezailles, N.; Sanchez, C.; Corma, A. Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes. // *Nano Today*. – 2012. – V. 7. – P. 21-28.
63. Marin-Astorga, N.; Alves-Manoli, G.; Reyes, P. Stereoselective hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes on pillared clays supported palladium catalysts. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 226. – P. 81-86.
64. Marin-Astorga, N.; Pecchi, G.; Fierro, J.L.G.; Reyes, P. Alkynes hydrogenation over Pd-supported catalysts. // *Catalysts Letters*. – 2003. – V. 91. – P. 115-121.
65. Lindlar, H.; Dubuis, R. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes. // *Organic Syntheses Coll.* – 1973. - V.5. P. 880-883, 1966. – V. 46. – P. 89.
66. De Wolf, E.; Spek, A.L.; Kuipers, B.W.M.; Philipse, A.P.; Meeldijk, J.D.; Bomans, P.H.H.; Frederik, P.M.; Deelman, B.-J.; Van Koten, G. Fluorous derivatives of [Rh(COD)(dppe)]BX<sub>4</sub> (X=F, Ph): synthesis, physical studies and application in catalytic hydrogenation of 1-alkenes and 4-alkynes. // *Tetrahedron*. – 2002. – V. 58. – P. 3911-3922.
67. Luo, F.; Pan C.; Wang, W.; Ye, Z.; Cheng, J. Palladium-catalyzed reduction of alkynes employing HSiEt<sub>3</sub>: stereoselective synthesis of *trans*- and *cis*-alkenes. // *Tetrahedron*. – 2010. – V. 66. – P. 1399–1403.
68. Terasawa, M.; Yamamoto, H.; Kaneda, K.; Imanaka, T.; Teranishi, Sh. Selective Hydrogenation of acetylenes to olefins catalyzed by polymer-bound palladium(II) complexes. // *Journal of Catalysis*. – 1979. – V. 57. – P. 315-325.
69. Mori, S.; Ohkubo, T.; Ikawa, T.; Kume, A.; Maegawa, T.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. Pd(0)–polyethyleneimine complex as a partial hydrogenation catalyst of alkynes to alkenes. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – V. 307. – P. 77–87.
70. Morandi, F.; Longato, B.; Bresadola, S. Homogeneous hydrogenation of alk-1-enes and alkynes catalyzed by the 1-[Ir(CO)(PhCN)(PPh<sub>3</sub>)]-7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-1,7-(σ-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) complex. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1982. – V. 239. – P. 377-384.
71. Pittman, C.U.; Ryan, R.C.; McGee, J.; O'Connor, J.P. Metal cluster catalysis: III. Selective homogeneous hydrogenation catalyzed by (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(μ<sub>3</sub>-CO)<sub>4</sub>. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1979. – V. 178. – P. 43-49.
72. Drelinkiewicz, A.; Knapik, A.; Stanuch, W.; Sobczak, J.; Bukowska, A.; Bukowski, W. Diamine functionalized gel-type resin as a support for palladium catalysts: Preparation, characterization and catalytic properties in hydrogenation of alkynes. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2008. – V. 68. – P. 1652-1664.

73. Baruwati, B.; Polshettiwar, V.; Varna, R.S. Magnetically recoverable supported ruthenium catalyst for hydrogenation of alkynes and transfer hydrogenation of carbonyl compounds. // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – V. 50. – P. 1215-1218.
74. Wang, G.-H.; Bin, H.-Y.; Sun, M.; Chen, S.-W.; Liu, J.-H.; Zhong, C.-M. Copper-catalyzed Z-selective semihydrogenation of alkynes with hydrosilane: a convenient approach to *cis*-alkenes. // *Tetrahedron*. – 2014. – V. 70. – P. 2175-2179.
75. Chen, T.; Zhou, J.; Yin, S.; Han, L.-B. Nickel-catalyzed (*E*)-selective semihydrogenation of internal alkynes with hypophosphorous acid. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – V. 749. – P. 51-54.
76. Calderon, N.; Hinrichs, R. L. // *Chemtech*. – 1974. – V. 4. – P. 627.
77. Imizu, Y.; Sato, K.; Hattori, H. A mechanistic study of hydrogenation of conjugated dienes over a lanthanum oxide catalyst. // *Journal of Catalysis*. – 1982 – V. 76. – P. 65-74.
78. Bond, G.C.; Rawle, A.F. Catalytic hydrogenation in the liquid phase. Part 1. Hydrogenation of isoprene catalyzed by palladium, palladium-gold and palladium-silver catalysts. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. – V. 109. – P. 261-271.
79. Bond, G.C. Product selectivities in isoprene hydrogenation: diagnosis of  $\pi$ -allylic intermediates. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 199. – V. 118. – P. 333-339.
80. Jackson, S.D.; Monaghan, A. Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons — 40 years on: Hydrogenation of 1,3-pentadiene over Pd/alumina. // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 128. – P. 47-51.
81. Cervantes, G.G.; Santos Aires, F.J.C.; Bertolini, J.C. Compared properties of Pd on thermos-conductor supports (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and Pd on oxide supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) for the 1,3-butadiene hydrogenation reaction. // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 214. – P. 26-32.
82. Fujh, Y.; Bailar, J.C. The poisoning effect of group V triphenyl compounds on the selective hydrogenation of isoprene with palladium (O) on carbon. // *Journal of Catalysis*. – 1978. – V. 52. – P. 342-345.
83. Okuhara, T.; Tanaka, K. Intermediates of hydrogenation of conjugated dienes and of the isomerization of n-butenes on CdO catalyst. // *Journal of Catalysis*. – 1980. – V. 61. – P. 135-139.
84. Nakano, Y.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K.. Hydrogenation of conjugated dienes over ZrO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> and cyclohexadiene. // *Journal of Catalysis*. – 1983. – V. 80. – P. 307-314.
85. Lin, T.-B.; Chou, T.-C. Selective hydrogenation of isoprene on eggshell and uniform palladium profile catalysts. // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – V. 108. – P. 7-19.
86. Chang, J.-C.; Chou, T.-C. Selective hydrogenation of isoprene over  $\delta$ -alumina-supported eggshell Pd catalysts: Particle size effects. // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – V. 156. – P. 193-205/
87. Aduriz, H.R.; Bodnariuk, P.; Coq, B.; Figueras, F. Alumina-supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead, or antimony from organometallic precursors, II. Gas-phase hydrogenation of 2-methyl-1-buten-3-yne (valilene) and 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene). // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V. 129. – P. 47-57.
88. Bond, G. C.; Webb, G.; Wells, P. B.; Winterbottom, J. M. Patterns of behavior in catalysis by metals. // *Journal of Catalysis*. – 1962. – V. 1. – P. 74-84.
89. Boitiaux, J.P.; Cosyns, J.; Vasudevan, S. Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed palladium catalyst. Part I: Behaviour of small metal particles. // *Applied Catalysis*. – 1983. – V. 6. – P. 41-51.

90. Shishido, T.; Kuno, H.; Teramura, K.; Tanaka, T. Hydrogenation of lower alkenes and conjugated diene catalyzed Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V. 539-540. – P. 79-82.
91. Lonergan, W.W.; Vlachos, D.G.; Chen, J.G. Correlating extent of Pt-Ni bond formation with low-temperature hydrogenation of benzene and 1,3-butadiene over supported Pt/Ni bimetallic catalysts. // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 271. – P. 239-250.
92. Bu, W.; Zhao, L.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Gao, J.; Xu, C. Effect of water on hydrogenation of 1,3-butadiene over Au (1 1 1): A joint theoretical and experimental study. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 289. – P. 6-14.
93. Lonergan, W.W.; Xing, X.; Zheng, R.; Qi, S.; Huang, B.; Chen, J.G. Low-temperature 1,3-butadiene hydrogenation over Pt/3d/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts. // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 160. – P. 61-69.
94. Hou, R.; Pogossoff, M.D.; Chen, J.C.; Wang, T. Effect of oxide supports on Pd-Ni bimetallic catalysts for 1,3-butadiene hydrogenation. // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 490. – P. 17-23.
95. Freidlin, L.Kh.; Litvin, Y.F.; Shafran, R.N. Hydrogenation of dienes containing a system of conjugated double bonds on a skeletal CO-catalyst. // *Neftekhimiya*. – 1964. – V. 4. – № 5. – P. 669-675.
96. Kazanskii, B.A.; Gostunskaya, I.V.; Granat, A.M. *Izv. Akad. Nauk SSSR // Otdel. Khim. Nauk*. – 1953. – V. 670 [CA 1954, 48, 12664a].
97. Kazanskii, B.A.; Popova, N.I. *Izv. Akad. Nauk SSSR // Otdel. Khim. Nauk*. – 1952. – V. 422 [CA 1953, 47, 4831h].
98. Jackson, S.D.; Monaghan, A. Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons — 40 years on: Hydrogenation of 1,3-pentadiene over Pd/alumina. // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 128. – P. 47-51.
99. Lausarot, P.M.; Vaglio, G.A.; Valle, M. Hydrogenation of conjugated double bonds of trans-1,3-pentadiene catalysed by Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> in solution and anchored to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1981. – V. 215. – P. 111-119.
100. Lausarot, P.M.; Vaglio, G.A.; Valle, M. Catalytic hydrogenation of 1,3-trans-pentadiene over Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1982. – V. 240. – P. 441-445.
101. Cerveny, L.; Paseka, I.; Surma, K.; Thanh, N.T.; Ruzicka, V. Competitive hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on palladium catalysts modified with lead and thallium. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1985. – V. 50. – P. 61-70.
102. Freidlin, L. Kh.; Polkovnikov, B. D. *Izv. Akad. Nauk SSSR // Otdel. Khim. Nauk*. – 1956. – V. 1171 [CA 1957, 51, 8019d].
103. Chaouki, J.; Chavarte, C.; Klvana, D.; Pajonk, G.M. Kinetics of the selective hydrogenation of cyclopentadiene on a Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel catalyst in an integral plug flow reactor. // *Applied Catalysis*. – 1986. – V. 21. – P. 187-199.
104. Gagarin, S.G.; Makaryev, S.S.; Krichko, A.A. Hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene on an alumina-palladium-sulphide catalyst. // *Petrol Chemistry*. – 1982. – V. 22. – P. 189-198.
105. Galejeva, N.G.; Khairullina, R.Z.; Muratova, R.G.; Izmailov, R.I. Hydrogenation of isoprene, hept-1-yne and cyclopentadiene on modified palladium catalysts. // *Petrol Chemistry*. – 1978. – V. 18. – P. 207-212.



106. Qi, S.; Yu, W.; Lonergan, W.W.; Yang, B.; Chen, J.G. Low-temperature hydrogenation and dehydrogenation of 1,3-cyclohexadiene on Pt/Ni bimetallic catalysts. // Chinese Journal of Catalysis. – 2010. – V. 31. – P. 955-960.
107. Murahashi, S.-I.; Yano, T.; Hino, K.-I. Hydrogen transfer from 1,3-propanediamine and 2-ethylhexahydropyrimidine to carbon-carbon double bonds. Selective hydrogenation of dienes. // Tetrahedron Letters. – 1975. – V. 48. – P. 4235-4238.
108. Fragale, C.; Gargano, M.; Raviso, N.; Rossi, M.; Santo, I. Selective hydrogenation of penta-1,3-diene and cyclooctadienes catalyzed by silver-modified palladium catalysts. // J. Mol. Catal. – 1984. – V. 24. – P. 211-216.
109. Cobb, R.L.; Vives, V.C.; Mahan, J.E. Chemistry of 1-3-butadiene-2,3-dicarbonitrile. // J. Org. Chem. – 1978. – V. 43. – P. 926-931.
110. 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.
111. Albers, M.O.; Singleton, E.; Viney, M.M. Dinuclear ruthenium (II) carboxylate complexes as catalysts: the selective homogeneous hydrogenation of cycloocta-1,5-diene to cyclooctene in the presence of conjugated dienes. // Journal of Molecular Catalysis. – 1986. – V. 34. – P. 235-239.
112. Spencer A. Acid-dependent selectivity in the homogeneous hydrogenation of mono- and dienes by acetatotriphenylphosphine complexes of ruthenium and rhodium. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1975. – V. 93. – P. 389-395.
113. Raoult, Y.; Choukroun, R.; Gervais, D. A binuclear alkenyl-bridged zirconium complex catalyzes the chemoselective hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene to cyclooctene. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1990. – V. 399. – P. 1-3.
114. Castiglioni, M.; Giordano, R.; Sappa, E. The hydrogenation of *cis*-1,3-pentadiene in the presence of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiOs}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9$ . A new method to carry out homogeneous or heterogeneous catalysts and the analysis of the products in a gas-chromatographic apparatus. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1984. – V. 270. – P. 7-10.
115. Chadiran, T.; Vancheesan, S. Homogeneous hydrogenation of conjugated dienes catalyzed by naphthalenetetracarbonylchromium. // Journal of Molecular Catalysis. – 1992. – V. 71. – P. 291-302.
116. Kawakami, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. A novel hydrogenation of conjugated dienes catalyzed by halogenotris(triphenylphosphine)cobalt (I) activated with boron trifluoride etherate. // Journal of Molecular Catalysis. – 1979. – V. 5. – P. 175-187.
117. Ucciani, E.; Pelloquin, A.; Cecchi, G. Selective et controle stereochimique de l'hydrogenation d'esters dieniques conjugues a longue chaine catalyse par  $\text{Co}(\text{CO})_8$ . // Journal of Molecular Catalysis. – 1977/78. – V. 3. – P. 363-369.
118. Nakamura, A.; Otsuka, S. Homogeneous selective hydrogenation of 1,3-or 1,4-dienes to monoenes by  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  as catalyst. // Tetrahedron Letters. – 1973. – V. 45. – P. 4529-4532.
119. Stern, E.W.; Maples, P.K. Homogeneous hydrogenation of unsaturated compounds catalyzed by Pd complexes. I. Scope and effect of variables. // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 27. – P. 120-133.
120. Lai, C.-K.; Naiini, A.A.; Brubaker, C.H. New chiral ferrocenylamine sulfide and selenide ligands: preparation, characterization and their palladium and platinum complexes as catalysts for selective hydrogenation. // Inorganica Chimica Acta. – 1989. – V. 164. – P. 205-210.

121. Naiini, A.A.; Ali, H.M.; Brubaker, C.H. Homogeneous selective hydrogenation of dienes and styrene derivatives by use of palladium ferrocenyl amine sulfide complexes as catalysts. // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1991. – V. 67. – P. 47-56.
122. Gastiglioni, M.; Giordano, R.; Sappa, E. Homogeneous catalytic hydrogenation and isomerization of linear and cyclic monoenes and dienes in the presence of the heterometallic cluster  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9$ . // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1987. – V. 319. – P. 167-181.
123. Allum, K.G.; Hancock, R.D.; Howell, I.V.; Lester, T.E.; McKenZie, S.; Pitkethly, R.C.; Robinson, P.J. Supported transition metal complexes. III. Catalysts for the hydrogenation of olefins and dienes. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1976. – V. 107. – P. 393-405.
124. Daage, M.; Bonnelle, J.P. Selective hydrogenation of dienes on copper-chromite catalysts. III. Reaction mechanism and nature of the occluded hydrogen species. // *Applied Catalysis*. – 1985. – V. 16. – P. 355-374.
125. Reger, D.L.; Gabrielli, A. Hydrogenation of conjugated dienes with diamine substituted cobalt cyanide catalysts in two-phase systems. // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1981. – V. 12. – P. 173-177.
126. Chandiran, T.; Vancheesan, S. Homogeneous hydrogenation of conjugated dienes catalyzed by naphthalenetetracarboxylicchromium. // *Journal of Molecular Catalysis*, 71 (1992) 291-302.
127. Castiglioni, M.; Giordano, R.; Sappa, E. Homogeneous catalytic hydrogenation and isomerization of linear and cyclic monoenes and dienes in the presence of the heterometallic cluster  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9$ . // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1987. – V. 319. – P. 167-181.
128. Airoidi, M.; Deganello, G.; Dia, G.; Gennaro, G. Selective homogeneous hydrogenation of cyclooctene in the presence of  $(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diene})(\eta^6\text{-cycloocta-1,3,5-triene})\text{ruthenium}(0)$ . // *Inorganica Chimica Acta*. – 1983. – V. 68. – P. 179-185.
129. Strukul, G.; Carturan, G. Selective hydrogenation of dienes to monoenes catalyzed by  $(\text{allyl})\text{Pd}(\text{II})$  complexes. // *Inorganica Chimica Acta*. – 1979. – V. 35. – P. 99-104.
130. Kaspar, J.; Spogliarich, R.; Graziani, M. Selective reduction of dienes to monoenes via hydrogen transfer reaction in the presence of carbonyl clusters. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1985. – V. 281. – P. 299-304.
131. Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, N. Colloidal palladium protected with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) for hydrogenation of cyclopentadiene. // *Reactive Polymers*. – 1985. – V. 3. – P. 127-141.
132. Higashijima, M.; Man, H.S.; Nishimura, S. Phenylacetaldehyde and carbon monoxide as effective additives for the selective hydrogenation of cyclooctadiene to cyclooctene over palladium catalysts. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1992. – V. 65. – P. 2960-2965.
133. Scott, R.W.J.; Datye, A.K.; Crooks, R.M. Bimetallic palladium-platinum dendrimer-encapsulated catalysts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 3708-3709.
134. Chung, Y.-M.; Rhee, H.-K. Partial hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene using dendrimer-encapsulated Pd–Rh bimetallic nanoparticles. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – V. 206. – P. 291-298.
135. Toshima, N.; Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. // *New J. Chem.* – 1998. – P. 1179-1201.

136. Vangelis, C.; Bouriazos, A.; Sotiriou, S.; Samorski, M.; Gutsche, B.; Papadogianakis, G. Catalytic conversions in green aqueous media: Highly efficient biphasic hydrogenation of benzene to cyclohexane catalyzed by Rh/TPPTS complexes. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 274. – P. 21–28.
137. Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; Moran, W.C. // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2011. – P. 1.
138. Караханов, Э.А.; Максимов, А.Л.; Золотухина, А.В.; Кардашев, С.В. Создание наноструктурированных каталитических систем на основе дендримеров и их каталитическая активность в гидрировании: синтез наночастиц рутения, иммобилизованных в дендримерные сетки. // *Нефтехимия*. – 2010. – Т. 50. - № 4. – С. 303-311.
139. Караханов, Э.А.; Максимов, А.Л.; Золотухина, А.В.; Кардашев, С.В.; Филиппова, Т.Ю. Наночастицы палладия на дендример-содержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов. // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52 – № 5. – С. 323-329.
140. 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.
141. Peterson, J.; Allikmaa, V.; Subbi, J.; Pehk, T.; Lopp, M. Structural deviations in poly(amidoamine) dendrimers: a MALDI-TOF MS analysis. // *European Polymer Journal*. – 2003. – V. 39. - № 1. – P. 33–42.
142. NIST. Электронная база данных РФЭС. <http://srdata.nist.gov/xps>.
143. Alvarez, J.; Liu, J.; Roman, E.; Kaifer, A.E. Water-soluble platinum and palladium nanoparticles modified with thiolated  $\beta$ -cyclodextrin. // *Chemical Communications*. – 2000. P. - 1151-1152.
144. Borodko, Y.; Thompson, C.M.; Huang, W.; Yildiz, H.B.; Rei, H.; Somorjai, G.A. Spectroscopic study of platinum and rhodium dendrimer (PAMAM G4OH) compounds: structure and stability. // *The Journal Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 4757-4767.
145. Nasarpoor, Z.; Khivantsev, K.; Kyriakidou, E.; Kubicki, C.; Ma, S.; Fanson, P.T.; Alexeev, O.S.; Amiridis, M.D. Dendrimer-mediated synthesis of supported rhodium nanoparticles with controlled size: effect of pH and dialysis. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – V. 398. – P. 22-32.
146. Pittelkow, M.; Brock-Nannestad, T.; Moth-Poulsen, K.; Christen, J.B. Chiral dendrimer encapsulated Pd and Rh nanoparticles. // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 2358-2360.
147. Huang, W.; Kuhn, J.N.; Tsung, C.-K.; Zhang, Y.; Habas, S.E.; Yang, P.; Somorjai, G.A. Dendrimer template synthesis of one nanometer Rh and Pt particles supported on mesoporous silica: catalytic activity for ethylene and pyrrole hydrogenation. // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8. – № 7. – P. 2027-2034.
148. Chandra, S.; Lokesh, K.S.; Nicolai, A.; Lang, H. Dendrimer-rhodium nanoparticle modified glassy carbon electrode for amperometric detection of hydrogen peroxide. // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 632. – P. 63-68.
149. Niu, Y.; Yeung, L.K.; Crooks, R.M. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – P. 6840–6846.
150. Niu, Y.; Crooks, R.M. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis. // *C. R. Chimie*. – 2003. – V. 6. – P. 1049-1059.

151. Perez, G.P.; Crooks, R.M. Selectively permeable dendrimers as molecular gates. // *The Electrochemical Society Interface*. – 2001. – V. – 10. – P. 35-38.
152. Anderson, J.R. Structure of metallic catalysts // New York: Academic Press. – 1975. – P. 469, Андерсон Дж., Структура металлических катализаторов, М.: «Мир», 1978.
153. Hao, M.; Yang, B.; Wang, H.; Liu, G.; Qi, S.; Yang, J.; Li, Ch.; Lv J. Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C catalyst. // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – V. 114. – № 11. – P. 3811–3817.
154. Zou, J.-J.; Zhang, X.; Kong, J.; Wang, L. Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4. // *Fuel*. – 2008. – V. 87. – № 17-18. – P. 3655–3659.
155. Liu, G.; Mi, Zh.; Wang, L.; Zhang, X. Kinetics of dicyclopentadiene hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 3846-3851.
156. Karakhanov, E.A.; Dedov, A.G.; Loktev, A.S.; Pshezhetskii, V. S. // USSR Inventor's Certificate №. 1 002 292. *Byull. Izobret.* – 1983. – № 9.
157. Karakhanov, E.A.; Pshezhetskii, V.S.; Dedov, A.G.; Loktev, A.S.; Lebedeva, T.S. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1984. – V. 275. – № 5. – P. 1098.
158. Fujita, S.; Yamada, T.; Akiyama, Y.; Cheng, H.; Zhao, F.; Arai, M. Hydrogenation of phenol with supported Rh catalysts in the presence of compressed CO<sub>2</sub>: Its effects on reaction rate, product selectivity and catalyst life. // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. – V. 54. – P. 190-201.
159. Wang, D.-W.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G. A simple and highly effective method for hydrogenation of arenes by [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>. // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – V. 50. – P. 1282-1285.
160. Buil, M.L.; Esteruelas, M.A.; Niembro, S.; Olivan, M.; Orzechowski, L.; Pelayo, C.; Vallribera, A. Dehalogenation and Hydrogenation of Aromatic Compounds Catalyzed by Nanoparticles Generated from Rhodium Bis(imino)pyridine Complexes. // *Organometallics*. – 2010. – V. 29. – № 19. – P. 4375-4383.
161. Chin, C.S.; Lee, B.; Moon, J.; Song, J.; Park, Y. Hydrogenation of arenes with metallic iridium and rhodium powders prepared from iridium (1) and rhodium (1)-COD complexes under mild conditions. // *Bull. Chem. Soc.* – 1995. – V. 16. – № 6. – P. 528-533.