

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**КУЛИКОВ ЛЕОНИД АНДРЕЕВИЧ**

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССОВ НА  
ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
КАРКАСОВ**

02.00.13 – нефтехимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
Караханов Эдуард Аветисович

МОСКВА 2019

# Содержание

<b>1. Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Обзор литературы.....</b>	<b>10</b>
2.1. <i>Мезопористые материалы: история развития</i> .....	10
2.2. <i>Синтез и свойства пористых ароматических каркасов</i> .....	19
2.2.1. Синтез с помощью реакции кросс-сочетания Ямамото.....	20
2.2.2. Синтез с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки.....	22
2.2.3. Синтез с помощью реакции тримеризации ацетиленов .....	24
2.2.4. Другие методы синтеза пористых ароматических каркасов.....	26
2.3. <b><i>Функционализация пористых ароматических каркасов</i></b> .....	<b>28</b>
2.4. <b><i>Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов</i></b> .....	<b>30</b>
2.4.1. Катализаторы на основе иммобилизованных наночастиц .....	30
2.4.2. Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов переходных металлов.....	33
2.4.3. Катализ функциональными группами в структуре PAF.....	39
2.4.4. Бифункциональные катализаторы тандемных процессов на основе PAF.....	43
<b>3. Экспериментальная часть .....</b>	<b>47</b>
3.1. <i>Реактивы, использованные в работе</i> .....	47
3.2. <i>Синтез цеолита типа ZSM-12 со структурой MTW</i> .....	49
3.3. <i>Синтез мономеров для мезопористых ароматических каркасов</i> .....	50
3.3.1. Синтез гидрохлорида 4-третиланилина.....	50
3.3.2. Синтез тетрафенилметана .....	51
3.3.3. Синтез тетракис-(4-бромфенил)метана .....	51
3.4. <b><i>Синтез и модификация мезопористых ароматических каркасов</i></b> .....	<b>52</b>
3.4.1. Синтез мезопористых ароматических каркасов PAF-20 и PAF-30.....	52
3.4.2. Синтез материала PAF-20-SO <sub>3</sub> H.....	53
3.4.3. Синтез материала PAF-20-NO <sub>2</sub> .....	54
3.4.4. Синтез материала PAF-20-NH <sub>2</sub> .....	54
3.5. <b><i>Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов</i></b> .....	<b>55</b>
3.5.1. Синтез катализаторов на основе наночастиц рутения .....	55
3.5.2. Синтез катализаторов на основе наночастиц палладия .....	55
3.5.3. Синтез катализатора на основе наночастиц платины PAF-30-Pt .....	56
3.5.4. Синтез катализаторов на основе смешанных сульфидов никеля-вольфрама и никеля-молибдена .....	57
3.5.5. Синтез катализаторов на основе наночастиц и комплексов молибдена .....	58
3.5.6. Синтез катализатора на основе нанесённого хлорида алюминия .....	59
3.6. <b><i>Физико-химические инструментальные методы исследования материалов</i></b> .....	<b>59</b>
3.6.1. ИК-спектроскопия .....	59

3.6.2.	ЯМР-спектроскопия твердого тела .....	60
3.6.3.	Дифференциальная сканирующая калориметрия с термогравиметрическим анализом .....	60
3.6.4.	Рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ .....	60
3.6.5.	Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота .....	60
3.6.6.	Просвечивающая электронная микроскопия.....	61
3.6.7.	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.....	61
3.6.8.	Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	61
3.6.9.	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	61
<b>3.7.</b>	<b><i>Проведение каталитических экспериментов и анализ продуктов реакции .....</i></b>	<b>62</b>
3.7.1.	Кислотно-катализируемая реакция конденсации ацетона с этиленгликолем .....	62
3.7.2.	Реакция гидрирования непредельных соединений на Pd, Ru и Pt катализаторах .....	62
3.7.3.	Реакции гидрооблагораживания ароматических углеводородов.....	63
<b>4.</b>	<b>Обсуждение результатов .....</b>	<b>67</b>
4.1.	<i>Синтез пористых ароматических каркасов .....</i>	67
4.2.	<i>Функционализация пористых ароматических каркасов .....</i>	72
4.3.	<i>Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов .....</i>	74
4.3.1.	Катализаторы на основе иммобилизованных наночастиц металлов.....	75
4.3.2.	Катализатор PAF-20-AlCl <sub>3</sub> .....	78
4.3.3.	Катализаторы смешанной природы на основе карбонила молибдена.....	80
4.3.4.	Катализаторы на основе синтезируемых <i>in situ</i> в порах PAF наночастиц сульфидов Ni-Mo и Ni-W .....	83
<b>4.4.</b>	<b><i>Синтез цеолитов типа ZSM-12 со структурой MTW и рутениевых катализаторов на их основе .....</i></b>	<b>89</b>
<b>4.5.</b>	<b><i>Каталитические процессы с участием катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.....</i></b>	<b>95</b>
4.5.1.	Конденсация ацетона с этиленгликолем в присутствии PAF-20-SO <sub>3</sub> H.....	96
4.5.2.	Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии PAF-(20, 30)-Ru.....	98
4.5.3.	Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии ZSM-12-(A, B)-Ru .....	101
4.5.4.	Гидрирование олефинов, алкинов, диенов в присутствии PAF-30-(Pd, Pt) .....	105
4.5.5.	Гидрирование олефинов, алкинов, диенов на PAF-20-Pd, PAF-20-NH <sub>2</sub> -Pd, PAF-20-SO <sub>3</sub> H-Pd.....	108
4.5.6.	Гидродеароматизация на катализаторах PAF-(20,30)-Mo .....	111
4.5.7.	Гидропроцессы на биметаллических сульфидных катализаторах PAF-(20,30)-Ni(Mo,W)S.....	114
<b>5.</b>	<b>Основные результаты и выводы .....</b>	<b>126</b>
<b>6.</b>	<b>Список сокращений .....</b>	<b>128</b>
<b>7.</b>	<b>Список литературы .....</b>	<b>129</b>

# 1. Введение

## **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Один из способов интенсификации и повышения экономической эффективности химического производства – создание и применение новых каталитических систем на основе функциональных материалов. Свойства последних определяют характеристики катализаторов, что даёт возможность регулировать их активность и стабильность, управлять их селективностью, изменять механизм протекания каталитического процесса на молекулярном уровне. При этом важная задача, стоящая перед исследователями – научиться точно контролировать свойства получаемого функционального материала в процессе синтеза, задавать материалу необходимую структуру поверхности и состав.

За последние 30 лет был достигнут большой прогресс в разработке методов получения различных материалов с заданными свойствами. Предложены способы влияния на текстурные характеристики материалов (пористость, удельная поверхность), размер и форму их частиц, химический состав поверхности. Кроме того, были разработаны методы введения в структуру носителя функциональных групп, способных придавать давно известным материалам новые свойства.

Особый интерес представляет применение различных методов и стратегий для синтеза мезопористых материалов на основе углерода. Многие представители данного класса материалов обладают упорядоченной структурой, развитой поверхностью и высокой стабильностью, что делает их перспективными для получения новых каталитических систем. К ним относится и новый тип полимерных материалов – пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs), состоящие из связанных в упорядоченную структуру ковалентными С-С связями остатками ароматических молекул. Помимо вышеперечисленных для углеродных носителей свойств, данные материалы обладают способностью стабилизировать наночастицы металлов, а их ароматическая природа позволяет с помощью простых методов проводить модификацию поверхности функциональными группами. Ароматические каркасы могут быть получены с применением различных методов синтеза из широкого круга молекул-строительных блоков, в том числе изначально содержащих функциональные группы. Это позволяет регулировать состав, структуру и свойства получаемых материалов на стадии синтеза, благодаря чему возможно получать на основе пористых ароматических носителей каталитические системы с необходимым расположением и конфигурацией активных центров.

**Цель настоящей работы** – разработка и изучение свойств катализаторов гидропроцессов на основе пористых ароматических каркасов. Особое внимание уделяется установлению

зависимостей между составом, структурой и свойствами носителей и получаемыми на их основе катализаторов. Для этого на основе пористых ароматических каркасов были получены катализаторы, содержащие в порах носителей наночастицы металлов, иммобилизованные комплексы и соли металлов, а также каталитически активные функциональные группы. В рамках работы были поставлены **следующие задачи:**

- синтезировать пористые ароматические каркасы на основе тетрафенилметана с различными структурными характеристиками (пористость, поверхность) и провести их модификацию функциональными группами (-SO<sub>3</sub>H; -NH<sub>2</sub>);
- синтезировать на основе полученных материалов катализаторы, содержащие наночастицы металлов (рутений, платина, палладий), иммобилизованные комплексы и соли металлов (Mo(CO)<sub>6</sub>, AlCl<sub>3</sub>, [N(n-Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ni(MeS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] Me = W, Mo), функциональных группы в составе носителей;
- при помощи комплекса физико-химических методов исследования провести изучение структуры и свойств синтезированных носителей и катализаторов на их основе и установить влияние строения ароматических каркасов на характеристики катализаторов;
- провести испытания полученных катализаторов в процессах получения ацеталей, гидрирования непредельных соединений, гидроконверсии ароматических углеводородов и изучить влияние условий каталитических испытаний на протекаемые процессы;
- провести сравнительную оценку активности катализаторов, синтезированных с применением ароматических носителей, с активностью катализаторов на основе других типов носителей (активированный уголь, цеолиты, алюмосиликаты, т.д.) в выбранных каталитических процессах;
- установить влияние структуры и свойств носителей на активность, селективность, стабильность и прочие характеристики полученных материалов в каталитических процессах.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются пористые ароматические каркасы с алмазоподобной структурой и катализаторы на их основе. Предмет исследования – физико-химические свойства и каталитическая активность в гидропроцессах изучаемых носителей и катализаторов.

**Методология и методы исследования.** Состав и структура полученных материалов были подтверждены методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрическим анализом, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ),

атомно-эмиссионной спектроскопии, и РФЭС-спектроскопии. Оценку активности полученных каталитических систем исследовали путём изучения состава продуктов реакций гидропревращения углеводородов с участием синтезированных катализаторов с применением методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

**Научная новизна.** Впервые исследовано влияние структуры пористых ароматических каркасов и природы функциональных групп в порах материалов на физико-химические характеристики получаемых катализаторов и их активность в реакции гидрирования непредельных соединений.

Впервые показано, что пористые ароматические каркасы могут быть использованы для иммобилизации кислот Льюиса с образованием структур с переносом заряда.

Впервые показано, что пористые ароматические катализаторы могут быть использованы для иммобилизации карбонильных соединений металлов VI группы на примере гексакарбонила молибдена. Полученные катализаторы впервые были испытаны в высокотемпературных реакциях гидрирования ароматических соединений и проявили высокую активность в данном процессе.

Впервые с применением бромида диметилэтилэтаноламмония в качестве темплата для гидротермального синтеза был получен цеолит ZSM-12, синтезированный в рамках текущей работы для проведения сравнения активности катализаторов гидропроцессов на основе пористых ароматических носителей и прочих типов носителей. Синтезированные образцы цеолитов были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа, в числе которых ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия твердого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$ , низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, растровая электронная микроскопия, термопрограммируемая адсорбция-десорбция аммиака, рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ.

Впервые на основе мезопористых ароматических каркасов синтезированы и применены для гидроконверсии углеводородов дизельных фракций нефти в условиях сларри-процесса биметаллические сульфидные катализаторы на основе никеля-молибдена и никеля-вольфрама. Изучено влияние природы мезопористых ароматических каркасов на строение получаемых в порах носителя наночастиц сульфидных фаз. Установлены основные закономерности превращения углеводородов тяжелых нефтяных фракций в присутствии вышеуказанных катализаторов, определены диапазоны параметров, влияющих на скорость и селективность процессов и на качественные характеристики получаемых фракций.

**Теоретическая и практическая значимость.** Показана возможность создания на основе мезопористых ароматических каркасов катализаторов различной природы для широкого круга реакций, в том числе для процессов гидрооблагораживания нефтяных фракций. Полученные закономерности протекания каталитических превращений в присутствии катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов и установленные зависимости между характеристиками материалов-носителей и катализаторов на их основе могут найти применение при создании эффективных катализаторов для широкого спектра процессов.

Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области разработки и изучения физико-химических и каталитических характеристик гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Белгородском государственном национальном исследовательском университете, Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Самарском государственном техническом университете.

**На защиту выносятся следующие положения**

- характеристики пористой структуры ароматических носителей определяются строением выбранных для их синтеза молекул-мономеров;
- размер и равномерность распределения в порах ароматических каркасов наночастиц, солей и комплексов металлов зависят от силы взаимодействия источника металла с материалом носителя и от текстурных свойств последнего;
- синтезированные катализаторы на основе наночастиц рутения, палладия и платины проявляют высокую активность в гидрировании непредельных соединений, при этом активность и селективность катализаторов зависят от размера пор в носителе и наличия в нём функциональных групп;
- катализаторы на основе пористых ароматических каркасов проявляют большую активность по сравнению с катализаторами на основе традиционных носителей, в частности – на основе цеолита ZSM-12, впервые синтезированного с применением в качестве темплата бромид диметилэтилэтанолламмония;
- применение новых катализаторов гидроконверсии углеводородов дизельных фракций нефти в условиях сларри-процесса на основе иммобилизованных сульфидов никеля-молибдена и никеля-вольфрама, карбонила молибдена и хлорида алюминия позволяет достигать значительного снижения концентрации сероорганических и ароматических,

в особенности полиароматических, углеводов в сырье и смещения его фракционного состава в область лёгких углеводов.

**Личный вклад автора.** Автор лично выполнял синтез мезопористых ароматических носителей и катализаторов на их основе, проводил каталитические эксперименты, обработку полученных результатов. Автор принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занимался подготовкой статей и тезисов докладов к публикации, участвовал в научных конференциях.

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 21 печатная работа, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и РИНЦ и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 02.00.13 – «Нефтехимия», и 13 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

**Апробация результатов.** Материалы диссертации были представлены на VII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы" (2016), конференции «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (2016), 16-м международном симпозиуме ИЮПАК по макромолекулярным комплексам (16Th IUPAC International Symposium on Macromolecular complexes MMC-16, 2016), II Научно-технологическом симпозиуме «нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (II Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2016), 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry (2016), V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (2016), III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2017), 8-й Международном симпозиуме IUPAC «Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы» (8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» MAM-17, 2017).

**Степень достоверности результатов.** Строение и свойства всех полученных материалов и катализаторов на их основе были подтверждены широким спектром современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопией; твердотельной ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ; низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота;

просвечивающей электронной микроскопией; рентгеновской фотоэлектронной микроскопией; термогравиметрическим анализом с дифференциальной сканирующей калориметрией; атомно-эмиссионной спектроскопией; методом рентгенофазового анализа; растровой электронной микроскопией; термопрограммируемой адсорбции-десорбции аммиака; рентгеноспектральным флуоресцентным элементным анализом. Результаты каталитических экспериментов анализировали методами газо-жидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгенофлуоресцентного анализа.

**Объём и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 98 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 225 наименований.

**Связь с государственными программами.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.4, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.610.21.0009 от 03.10.2017. Уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI61017X0009.

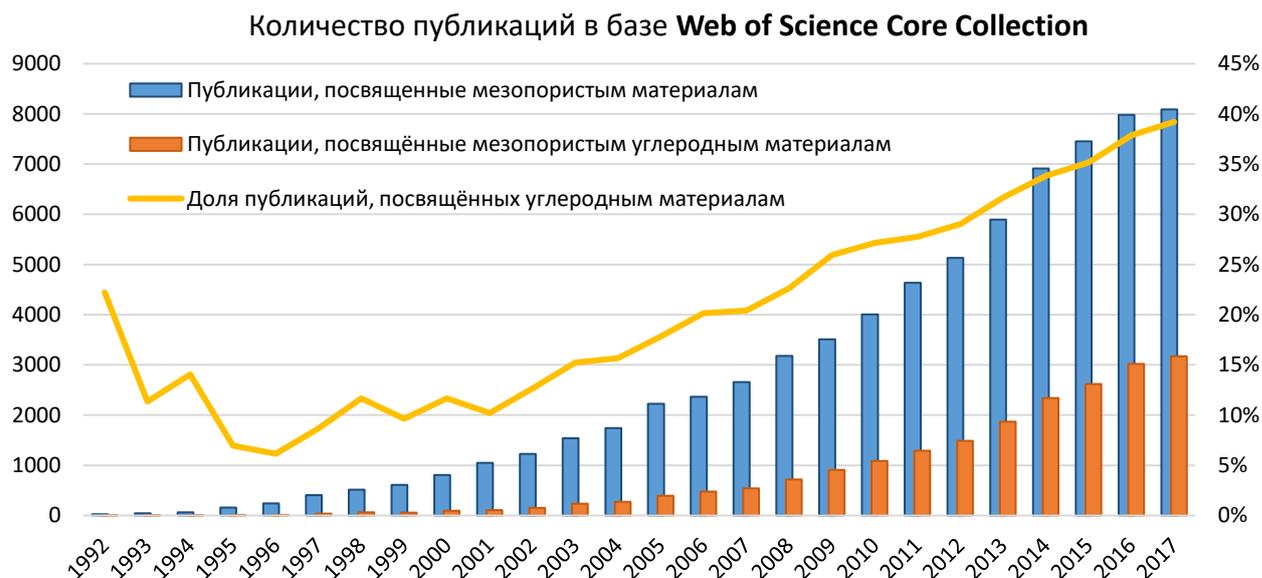
*Автор выражает искреннюю благодарность Максимову А.Л., Голубевой М.А, Макеевой Д.А., Терениной М.В., Золотухиной А.В. за помощь в проведении синтеза и исследований характеристик носителей и катализаторов. Особую признательность автор выражает всему коллективу кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.*

## 2. Обзор литературы

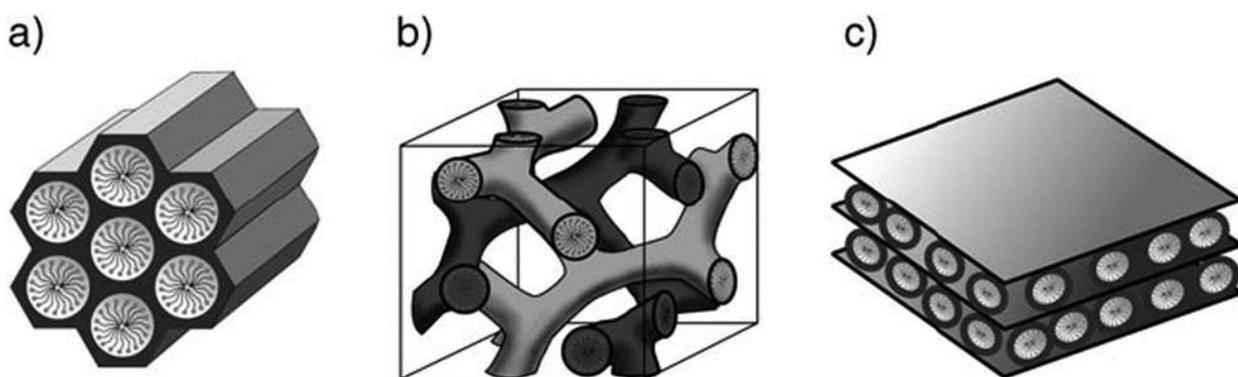
### 2.1. Мезопористые материалы: история развития

Мезопористые материалы – особый класс пористых материалов, содержащий поры с диаметром от 2 до 50 нм [1]. Особенности структуры мезопористых материалов позволяют объединять ключевые свойства микро- и макропористых материалов, в частности высокую площадь поверхности (более 300 м<sup>2</sup>/г) и доступность пространства пор для широкого спектра органических молекул. В настоящее время описаны различные методы синтеза данных материалов, позволяющие контролировать и варьировать геометрию пор. Благодаря всем перечисленным достоинствам, мезопористые материалы нашли широкое применение в различных областях науки и промышленности, таких как катализ, мембранные технологии, производство химических сенсоров, хранение и преобразование энергии [2–5].

Интерес к мезопористым материалам начал стремительно расти после серии публикаций в 1990-х годах (Рис. 1), посвященных синтезу мезопористых силикатов с упорядоченным распределением пор по размеру [6,7]. Была показана возможность проводить направленный синтез материалов с гексагональной (MCM-41 [6,8,9]), кубической (MCM-48 [10]) или ламиллярной (MCM-50 [11]) геометрией пор. Дальнейшее развитие данной темы было посвящено поиску оптимальных условий синтеза данных материалов, исследованию влияния состава реакционной смеси, природы и концентрации темплата, количества растворителя, на свойства получаемого продукта и изучению происходящих в ходе кристаллизации процессов [6,12–15].



**Рис. 1.** Количество публикаций, посвящённых мезопористым материалам. Поиск проводили в базе Web of Science Core Collection по ключевым словам "Mesoporous" и "Mesoporous" AND "Carbon"



**Рис. 2.** Материалы с различной геометрией пор: (а) с гексагональной, материалы типа MCM-41; (б) кубической, материалы типа MCM-48; (в) ламеллярной, материалы типа MCM-50

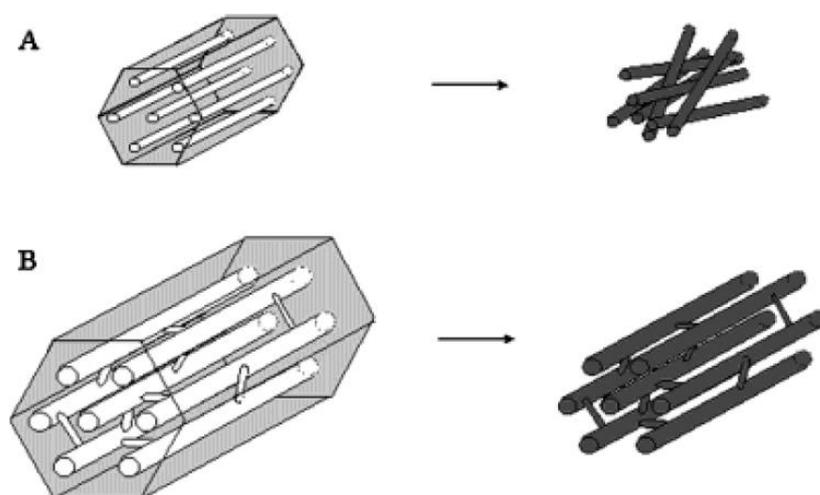
С того момента было получено множество мезопористых материалов на основе оксида кремния с упорядоченной структурой, наибольшую известность среди которых получили материалы типа M41S, синтезированные исследователями из Mobil [7], и материалы типа SBA, полученные и исследованные научной группой в Калифорнийском университете в Санта-Барбаре [16]. Широко используемые в различных областях промышленности, представители данных семейств мезопористых силикатов – MCM-41 и SBA-15 – обладают высокой площадью поверхности (более  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), системой из параллельно ориентированных мезопор цилиндрической формы, образующих упорядоченную гексагональную структуру и имеющих диаметр от 2 до 6.5 нм в случае MCM-41 и от 4.6 до 30 нм в случае SBA-15. Помимо упорядоченных мезопористых материалов на основе оксида кремния, были синтезированы и исследованы материалы на основе оксидов алюминия, титана, циркония, олова, ниобия, вольфрама и прочих элементов [17–26].

Несмотря на достоинства мезопористых материалов неорганической природы, их использование в качестве носителей для катализаторов и адсорбентов часто бывает ограничено из-за сложности модификации поверхности структуры и низких показателей механической прочности. В то же время, успехи в синтезе неорганических мезопористых материалов вдохновили многих учёных на поиск методов получения мезопористых носителей с упорядоченной структурой на основе углерода. Попытки получить данные материалы предпринимались с середины XX века при помощи различных методов синтеза [27–33], однако, ни один из них не позволял получать материал с равномерным распределением пор по размерам.

Впервые осуществить синтез упорядоченных мезопористых углеродных носителей удалось в 1999 году [34] с помощью жесткого темплатного метода, путём пропитки MCM-48 раствором сахарозы в присутствии серной кислоты с последующей карбонизацией полученного композита и удалением темплатки кипячением в водно-этанольном растворе гидроксида

натрия. Полученный материал обладал узким распределением пор по размеру, высокой степенью кристалличности и периодичности структуры, доказанной с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурной спектроскопии, высокой площадью поверхности (1500-1800 м<sup>2</sup>/г) и большими значениями общего объёма пор (0.9-1.2 см<sup>3</sup>/г). Но одним из самых важных результатов стало копирование материалом структуры пор темплата: строение углеродного материала СМК-1 полностью повторяло упорядоченную кубическую структуру пор с симметрией *Ia3d* в материале МСМ-48.

К сожалению, данная стратегия была неэффективна в случае применения в качестве темплата наиболее популярного мезопористого материала, МСМ-41. Вместо ожидаемого мезопористого углеродного материала с гексагонально упорядоченной структурой, аналогичной МСМ-41, после удаления темплата получался микропористый материал с хаотической структурой. Это было связано с отсутствием в МСМ-41 связывающих каналов между порами, из-за чего структура получаемого углеродного каркаса была нестабильной и быстро деградировала. Осуществить синтез мезопористого углеродного материала с гексагонально упорядоченной структурой удалось позднее, с помощью замены темплата с МСМ-41 на SBA-15, в котором существовали описанные выше каналы между порами (Рис. 3) [35]. Позднее методом жесткого темплатного синтеза, используя различные источники углерода и цеолиты типа МСМ, SBA, FDU, MSU-H, и HMS в качестве темплатов, были получены и другие углеродные материалы с различными структурами [36–41].



**Рис. 3.** Схема образования углеродистого микропористого материала с хаотической структурой при применении в качестве темплата МСМ-41 (А) и мезопористого углеродного материала с гексагонально упорядоченной структурой при применении в качестве темплата SBA-15(В)

Хотя метод жесткого темплатного синтеза и позволяет получать углеродные материалы с высокой степенью упорядоченности структуры, его практическое применение связано с рядом трудностей. В частности, процесс удаления темплата после синтеза – время- и ресурсозатратный процесс, который зачастую сопровождается разрушением углеродного каркаса получаемого материала. Кроме того, расходуется и сам темплат, что значительно увеличивает стоимость конечного продукта. Поэтому в настоящий момент метод жесткого темплатного синтеза находит применение для синтеза лишь ограниченного ряда упорядоченных мезопористых углеродных материалов.

Альтернативой стратегии жесткого темплатного синтеза служит метод, который позволяет напрямую получать углеродные мезопористые упорядоченные структуры при помощи создания самоорганизующихся систем между темплатом и молекулами-источниками углерода. Данный метод получил название «мягкий темплатный синтез», и на данный момент входит в число наиболее часто используемых методов для получения упорядоченных мезопористых материалов [42]. Метод мягкого темплатного синтеза повторяет идею получения материалов из семейства M41S – создать систему из связанных друг с другом молекул темплата и молекул-мономеров, осуществить связывание молекул-мономеров в упорядоченную структуру, а после удалить темплат. Варьируя концентрации компонентов, температуру синтеза, структуру используемых темплатов, можно получать углеродные мезопористые упорядоченные структуры со сферической [43], додекаэдрической [44], нитеобразной [45] и ленточной формами [46], в форме плёнок [47] или монолитных частиц [48].

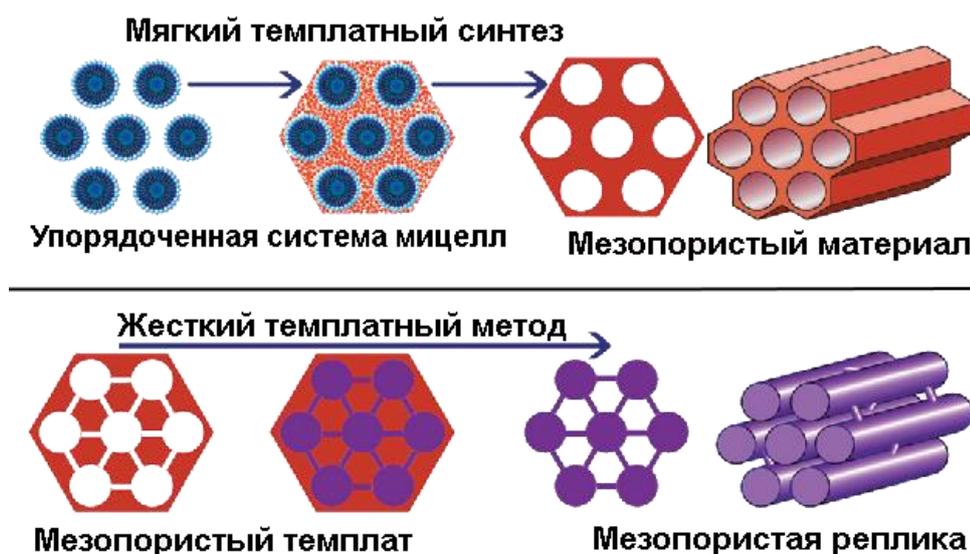
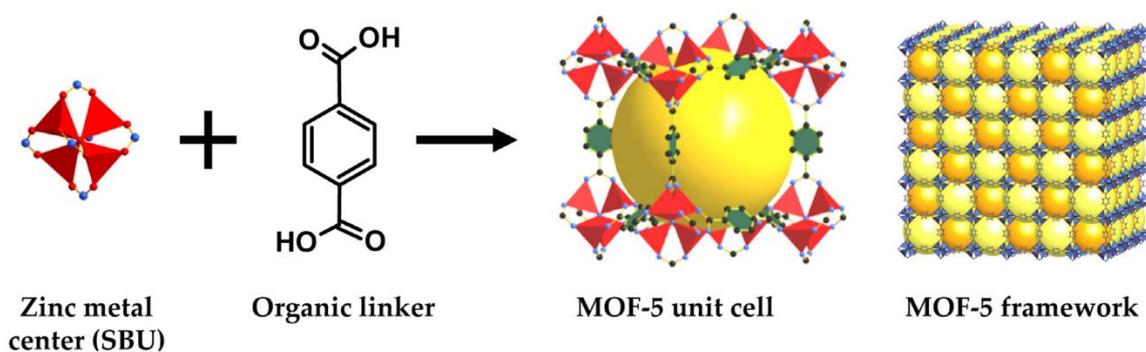


Рис. 4. Стратегии жесткого и мягкого темплатного синтезов

Простота данного метода и возможность повторного использования растворителя и темплата открывают возможности для крупнотоннажного производства мезопористых упорядоченных углеродных материалов. Однако, он имеет свои ограничения, например, использование блок-сополимеров в качестве темплата и ароматических соединений на основе фенола в качестве молекул-мономеров.

Успехи в супрамолекулярной химии, в частности в изучении процессов образования упорядоченных надмолекулярных структур, позволили разработать ещё один метод получения упорядоченных мезопористых углеродных материалов – т.н. «метод самосборки». Метод основан на использовании молекул, обладающих определённой геометрией и симметрией, и способностью взаимодействовать друг с другом напрямую с образованием упорядоченной структуры. Используя данный метод, в начале 1990х были получены высокоупорядоченные материалы, состоящие из неорганических кластеров и органических связующих – материалы гибридной природы, обладающие крайне узким распределением пор по размерам и высокой площадью поверхности, названные металл-органические каркасы (англ. Metal Organic Frameworks, сокр. MOF) [49,50]. Первые работы по синтезу MOF были направлены на синтез микропористых материалов для газосорбции, среди которых наибольшую известность получили материалы MOF-5 с элементарной формулой  $Zn_4O(bdc)_3$ , где bdc – терефталевая кислота [51],  $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ , где TMA – бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота [52], и HKUST-1 с формулой  $[Cu_3(btc)_2]$ , btc – также бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота [53]. Несколько позднее остальных MOF был получен и мезопористый металл-органический каркас MIL-100 с формулой  $Cr_3F(H_2O)_3O[TMA]_2 \cdot 28H_2O$ . Материал обладал высокой степенью кристалличности и большой удельной площадью поверхности ( $3100 \text{ м}^2/\text{г}$  по модели БЭТ), а также иерархической системой из микропор (размер пор  $0.65 \text{ нм}$ ) и мезопор (размер пор  $2.5 - 3.0 \text{ нм}$ ). Стоит, однако, отметить, что на текущий момент доля металл-органических каркасов с упорядоченной структурой мезопор достаточно мала [54].



**Рис. 5.** Синтез металл-органического каркаса MOF-5 из цинк-содержащего оксо-кластера и терефталевой кислоты

Метод самосборки обеспечивал металл-органическим каркасам ряд преимуществ перед традиционными неорганическими мезопористыми материалами, в частности мягкие условия синтеза – вплоть до синтеза при комнатной температуре; широкий спектр органических лигандов-линкеров и возможность их модификации; ещё более широкий спектр неорганических строительных блоков – ионов и кластеров металлов; возможность управлять структурой и, следовательно, свойствами материала выбором необходимых строительных блоков или путём модификации структуры конечного материала. Так, в зависимости от типа взаимодействия между ребрами и узловыми центрами, металл-органические каркасы подразделяют на ковалентные, в котором ребро состоит из остатков слабых кислот, ионные, в котором ребро – остаток сильной кислоты, и координационные, где ребро – «жесткий» координирующий лиганд. Однако, серьёзный недостаток MOF – деградация структуры в присутствии воды, особенно при высоких температурах, что сильно ограничивает область применения данных материалов.

Понимая преимущества подхода самосборки, были предприняты попытки получить материалы, которые бы полностью состояли из ковалентно связанных органических строительных блоков. Успехом в данной области служит синтез в 2005 году 2D-углеродных материалов COF-1 и COF-5 (сокр. от Covalent Organic Frameworks), называемых ковалентными органическими каркасами [55]. Материалы обладали высокосимметричной регулярной структурой с узким распределением пор по размерам и высокой площадью поверхности, подобно металл-органическим каркасам, но при этом были гидрофобными, устойчивыми в широких диапазонах температур, давлений, были устойчивы к действию многих растворителей, а также позволяли проводить функционализацию поверхности пор [56–58].

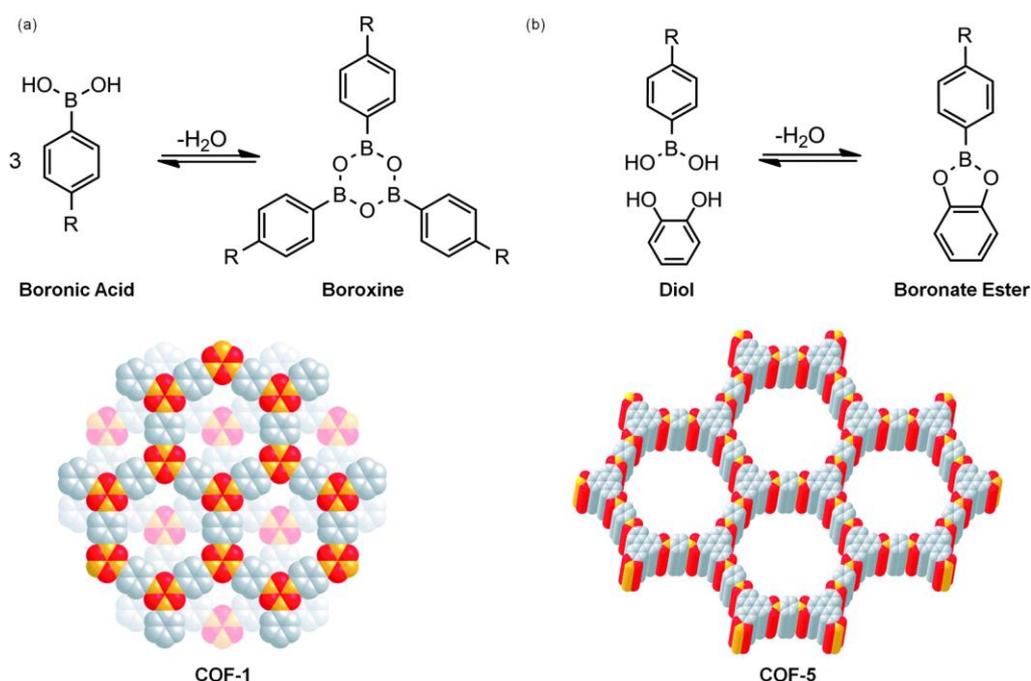


Рис. 6. Синтез ковалентных органических каркасов COF-1 и COF-5

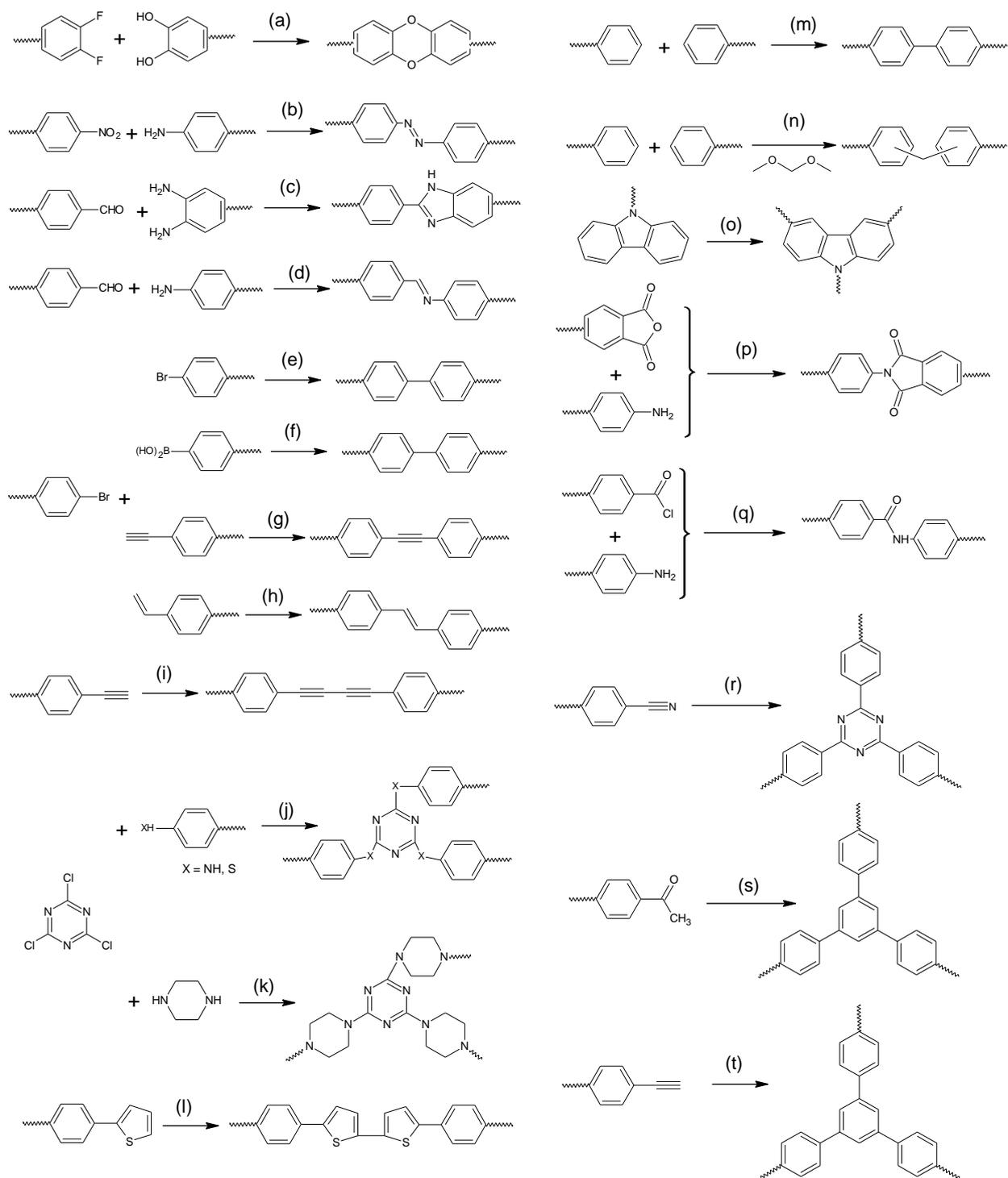
Синтез COF вдохновил многих исследователей на поиск и разработку других методов синтеза углеродных материалов с упорядоченной структурой. Результатом значительной по объёму работы стало появление широкого круга материалов на основе углерода и методов их синтеза. При этом появилась необходимость в классификации материалов по их свойствам. Так, были введены классы новых углеродных материалов STF (Covalent triazine frameworks) [59–61], CMP (Conjugated microporous polymers) [62,63], PAF (Porous aromatic frameworks) [64–66], EOF (Element organic frameworks) [67], PIM (Polymers of intrinsic microporosity) [68–70] и другие. Несмотря на свои различия, все материалы данных классов можно рассматривать в общем смысле как ковалентные органические каркасы.

Процессы, лежащие в основе процесса самосборки мезопористых упорядоченных материалов, можно условно разделить на обратимые и необратимые. В случае обратимых процессов образуется энергетически наиболее выгодный продукт. В случае самосборки на основе необратимых реакций процесс синтеза материала контролируется кинетическими факторами, то есть материал – продукт кинетического контроля. Как следствие, получаемые упорядоченные мезопористые углеродные материалы также начали классифицировать на несколько классов, каждый из которых имеет свои особенности строения, структуры и свойств.

Так, класс соединений, в котором небольшие органические молекулы связаны друг с другом через ковалентные связи в пористую систему, получил название пористые органические каркасы (англ. Porous Organic Frameworks, сокр. POF). К POF, полученным с помощью термодинамически обратимых реакций, таких как реакция конденсации, относят COF и STF: в первом случае происходит межмолекулярная конденсация с образованием упорядоченных структур, во втором – катализируемая кислотами Льюиса тримеризация ароматических нитрильных соединений. Стоит отметить, что в зависимости от условий синтеза, материалы класса STF могут обладать как кристаллической структурой, так и быть аморфными [61].

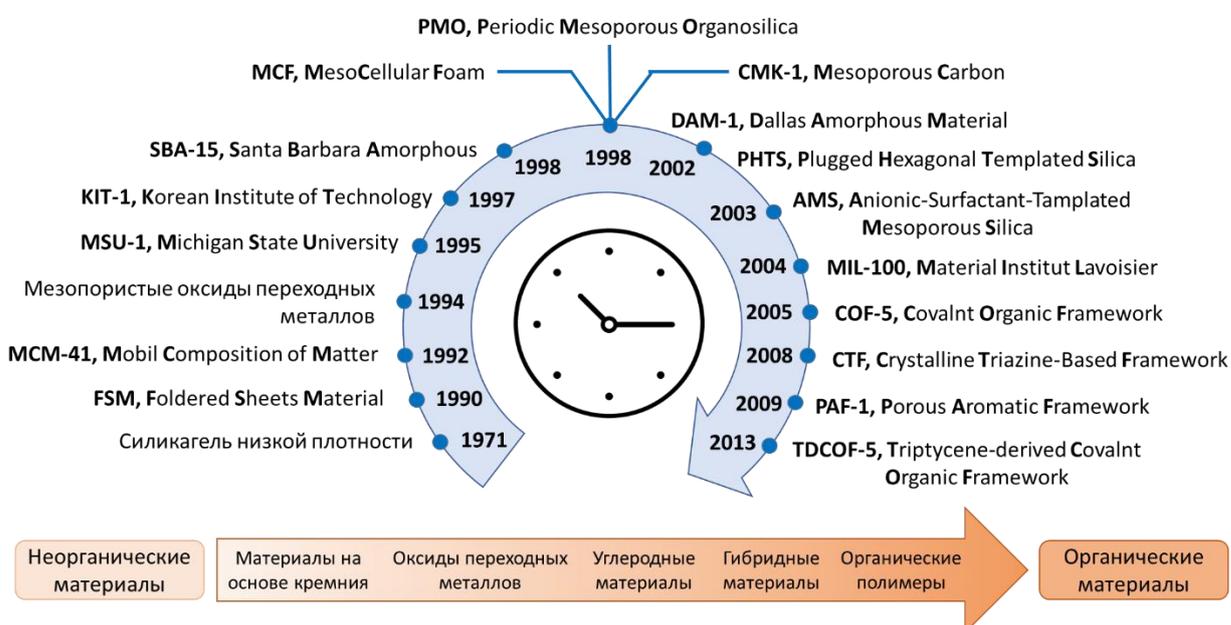


**Рис. 7.** Классификация пористых органических каркасов



**Рис. 8.** Схематическое представление реакций для синтеза пористых органических каркасов. **(a)** Основно-катализируемая реакция нуклеофильного замещения; **(b)** Основно-катализируемая реакция азо-сочетания; **(c)** Реакция образования бензимидазола; **(d)** Реакция образования имина; **(e)** Ni(COD)<sub>2</sub>-катализируемая реакция кросс-сочетания Ямамото; **(f)** Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания Сузуки; **(g)** Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания Соногашира-Накигара; **(h)** Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания Хека; **(i)** Cu/Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания; **(j, k)** Основно-катализируемая реакция нуклеофильного замещения в циануриновой кислоте; **(l)** FeCl<sub>3</sub>-катализируемая реакция сочетания тиофеновых фрагментов; **(m)** Катализируемая кислотами Льюиса реакция Шолля; **(n)** Катализируемая кислотами Льюиса реакция Фриделя-Крафтса; **(o)** FeCl<sub>3</sub>-катализируемая реакция сочетания карбазола; **(p, q)** Реакция образования имида и амида; **(r-t)** Реакции тримеризации, катализируемые **(r)** ZnCl<sub>2</sub> **(s)** SOCl<sub>2</sub> **(t)** комплексами переходных металлов.

POF, полученные через необратимые реакции, получили название пористых органических полимеров (англ. Porous organic polymers, сокр. POP). Они представляют более широкий класс материалов. Количество методов их синтеза значительно больше, чем методов синтеза COF и CTF; больше также и активных групп в составе мономеров, участвующих в формировании пористой полимерной структуры. Данный вид POF включает вышеперечисленные классы углеродных пористых материалов (CMP, PAF, EOF, PIM и проч.), а также сверхсшитые полимеры (Hypercrosslinked polymers, сокр. HCP), впервые полученные в Институте элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН в 1990 году [71–73]. Небольшая часть методов, с помощью которых могут быть получены некристаллические POF, представлена на Рис. 8.



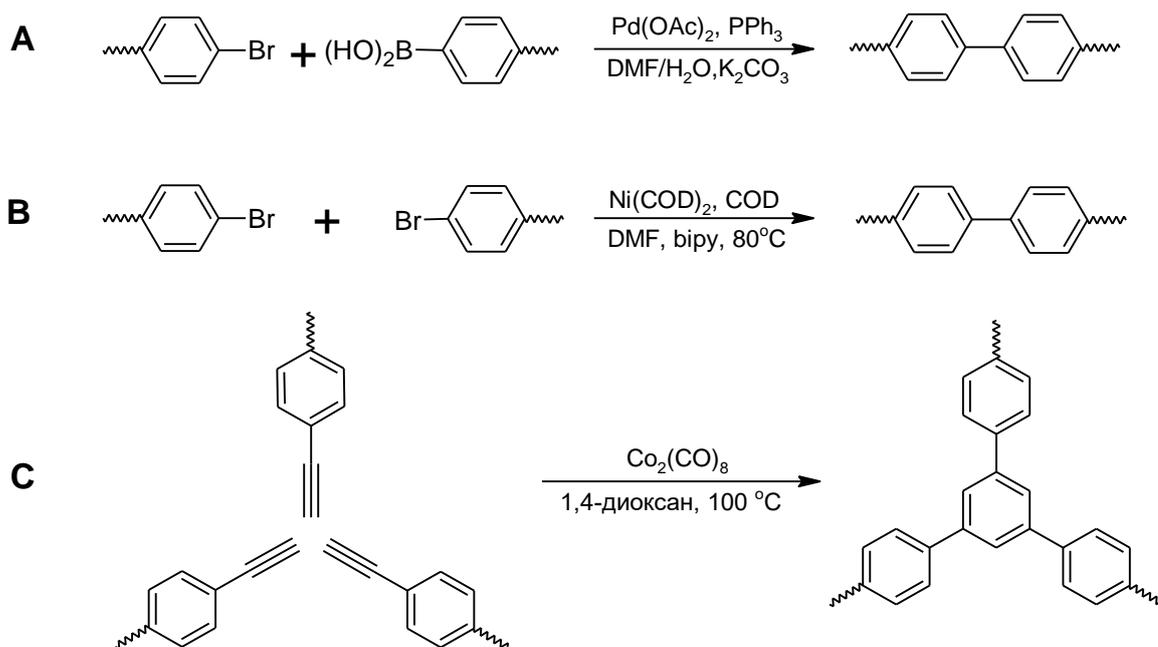
**Рис. 9.** История разработки новых видов мезопористых материалов

В настоящей работе рассматривается применение одного из классов некристаллических POF, пористых ароматических каркасов PAF, в качестве материалов для синтеза катализаторов для гидропроцессов. Дальнейший обзор литературы сфокусирован на изучении влияния особенностей синтеза PAF на общие и функциональные свойства данных материалов и их применение в катализе.

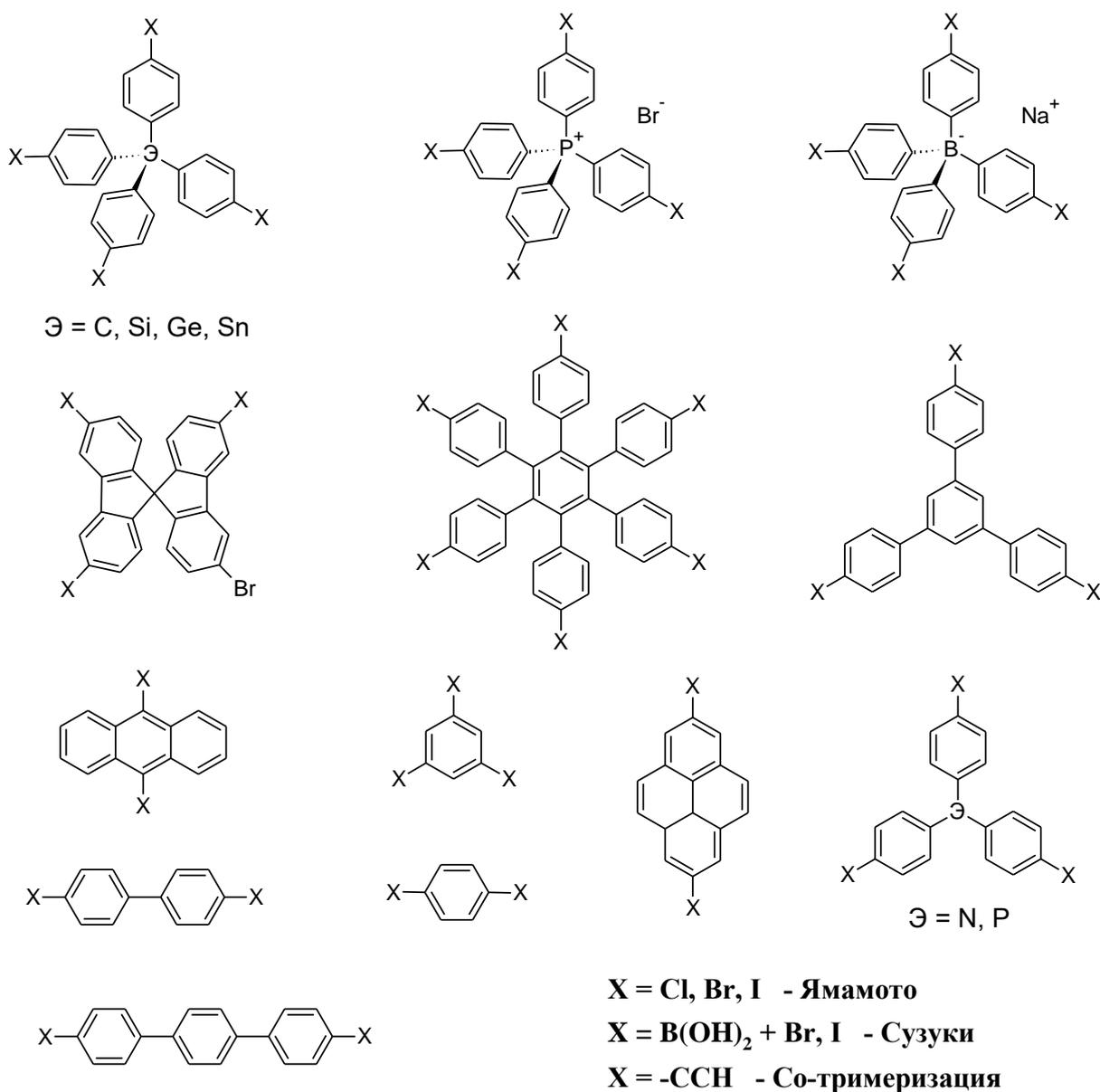
## 2.2. Синтез и свойства пористых ароматических каркасов

Пористые ароматические каркасы – класс пористых органических полимеров, в котором молекулы-строительные блоки ароматической природы связаны друг с другом через прочные С-С ковалентные связи, как правило – непосредственно между двумя ароматическими кольцами [62–64]. Благодаря этому материалы типа PAF обладают значительно более жесткой структурой, чем остальные представители пористых ароматических полимеров, а также более устойчивы к гидролизу по сравнению с материалами типа COF. Пористые ароматические каркасы отличаются высокой стабильностью к действию различных реагентов, широким температурным интервалом устойчивости (до 500 °С), высокими значениями удельной площади поверхности (до 5600 м<sup>2</sup>/г по модели BET), упорядоченной структурой и узким распределением пор по размерам. Кроме того, их ароматическая природа позволяет проводить модификацию структуры носителя с помощью относительно простых методов.

Как правило, синтез пористых ароматических каркасов проводится с помощью различных реакций кросс-сочетания, таких как реакции Ямамото, Сузуки, Со-катализируемая реакция тримеризации арилацетиленов (Рис. 10) [64,65,67,74–78]. Пористые ароматические каркасы также могут быть получены с помощью традиционных методов органической химии, например, через реакцию металл-органических производных молекул-мономеров с галогенидами или эфирами элементов IV и V групп. Свойства конечного материала при этом определяются структурой и размером выбранных мономеров (Рис. 11), в также от используемого метода синтеза.



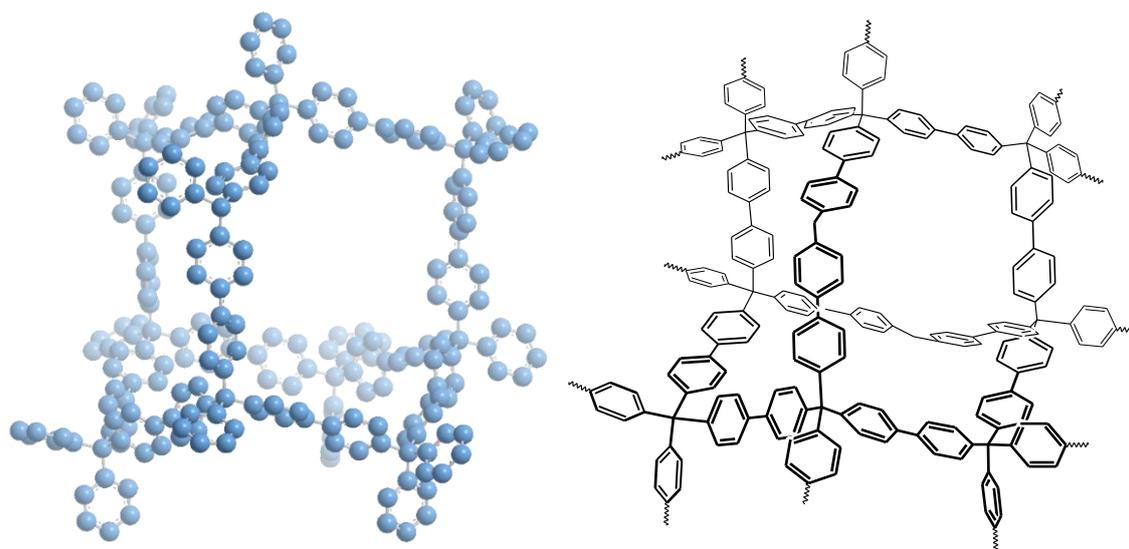
**Рис. 10.** Примеры применения реакций кросс-сочетания для синтеза пористых ароматических каркасов. (А) Реакция Сузуки; (В) Реакция Ямамото; (С) Тримеризации арилалкинов



**Рис. 11.** Примеры мономеров, используемых в синтезе пористых ароматических каркасов

### 2.2.1. Синтез с помощью реакции кросс-сочетания Ямамото

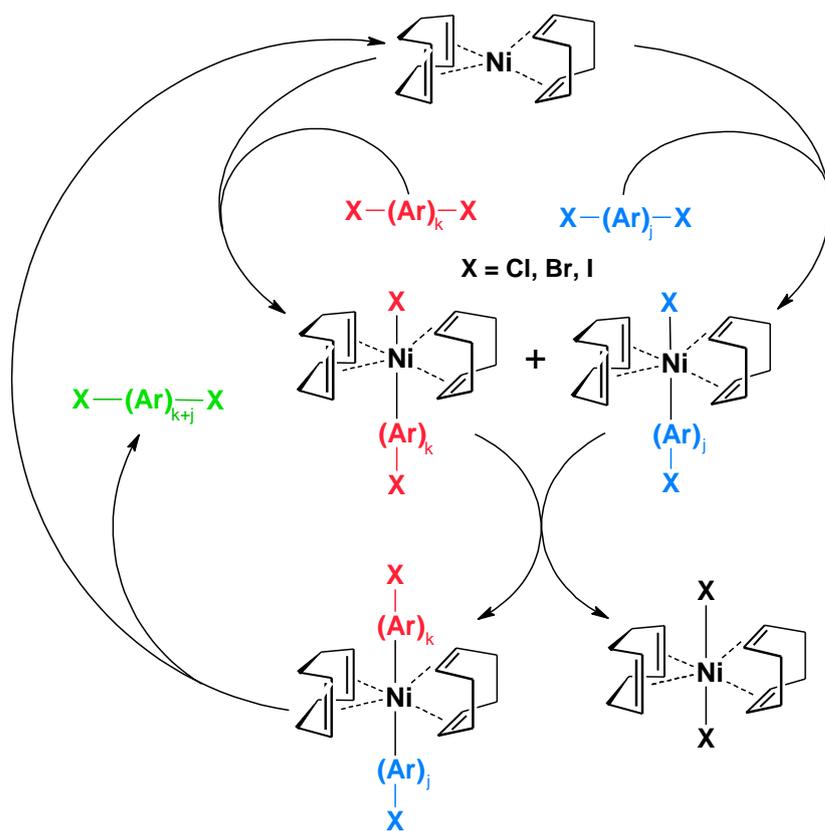
Наиболее известный представитель пористых ароматических каркасов – материал PAF-1, синтезированный в 2009 году научной группой из Цзилинского университета [64]. Данный полимер обладает алмазоподобной структурой, в которой узловые атомы углерода соединены друг с другом через два бензольных кольца (Рис. 12). PAF-1 известен благодаря высокой удельной площади поверхности ( $5600 \text{ м}^2/\text{г}$  по модели BET) и узкому распределению пор по размерам со средним размером пор около  $15 \text{ \AA}$ . Таким образом, PAF-1 представляет пример микропористого ароматического каркаса.



**Рис. 12.** Фрагмент структуры PAF-1 - элементарная ячейка материала

Синтез PAF-1 проведён с помощью реакции кросс-сочетания Ямамото – гомо-сочетания арилгалогенидов – с применением бис-(1,5-циклооктадиенил)-никеля  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (Рис. 13). Возможный механизм реакции включает три стадии: 1) окислительное присоединение арилгалогенида  $\text{Ar-Hal}$  к комплексу никеля  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  с образованием частицы  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{ArHal}(\text{COD})_2$ ; 2) метатезис между двумя частицами  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{ArHal}(\text{COD})_2$  с образованием соединений  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{COD})_2\text{Hal}_2$  и  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{COD})_2\text{Ar}^{(1)}\text{Ar}^{(2)}$ ; 3) восстановительное элиминирование с образованием арил-арильной связи  $\text{Ar}^{(1)}\text{-Ar}^{(2)}$  и регенерацией  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ . Стоит, однако, отметить, что существует и альтернативная версия механизма реакции, согласно которой после стадии 1 происходит повторное окислительное присоединение арилгалогенида  $\text{ArHal}$  с образованием частицы  $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{Hal}_2\text{Ar}^{(1)}\text{Ar}^{(2)}$ , которая в дальнейшем подвергается восстановительному элиминированию с образованием  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Hal}_2$  и  $\text{Ar}^{(1)}\text{-Ar}^{(2)}$ .

Преимущество использования реакции кросс-сочетания Ямамото для синтеза пористых ароматических каркасов заключается в возможности получения материалов с высокими значениями удельной площади поверхности и узким распределением пор по размерам. Кроме того, данный метод позволяет проводить синтез материалов из широкого круга функционализированных мономеров при относительно низких температурах (до  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ). К недостаткам метода относят проведение синтеза в инертной атмосфере и использование дорогостоящего бис-(1,5-циклооктадиенил)-никеля в эквимольных к мономеру количествах. Реакция кросс-сочетания Ямамото была успешно применена для синтеза многих пористых ароматических каркасов, в том числе модифицированных функциональными группами и содержащих атомы элементов IV, V группы (фосфора, азота, кремния, германия) в узловых позициях [64,74–76,79–83].

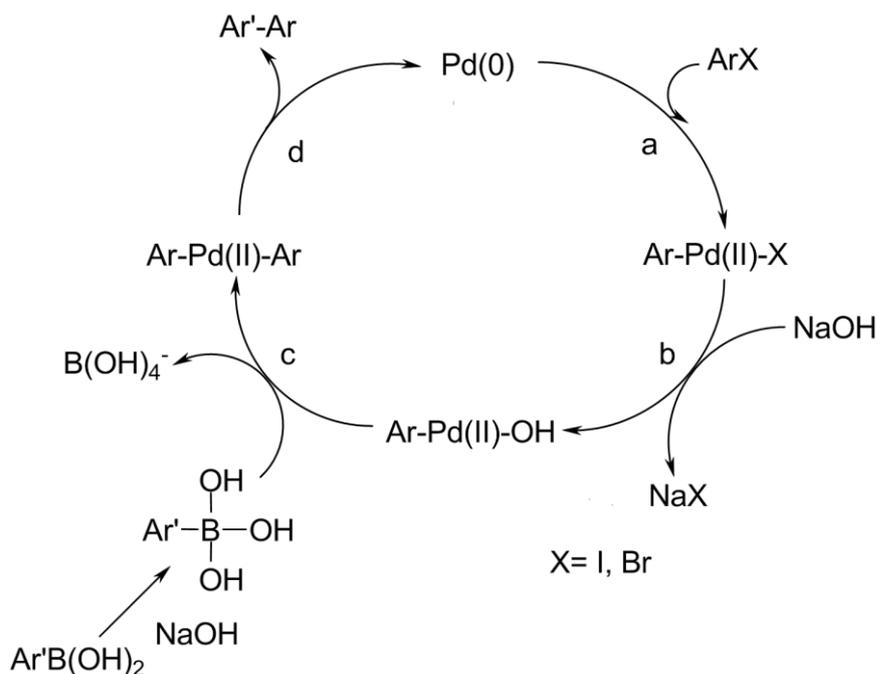


**Рис. 13.** Механизм реакции кросс-сочетания Ямамото

Помимо вышеописанного метода кросс-сочетания Ямамото, синтез пористых ароматических каркасов с помощью реакции гомо-сочетания проводят с использованием и других каталитических систем. В частности, сообщается о применении реакции Ульмана, классического способа гомо-сочетания арилгалогенидов в присутствии медных катализаторов, для синтеза PAF-1-подобного материала и его нитро-производного PAF-1-NO<sub>2</sub> [84]. Также сообщается о попытках проведения реакции кросс-сочетания Ямамото с синтезируемыми *in situ* из различных соединений никеля комплексами Ni<sup>0</sup> и цинком в качестве восстановителя.

### 2.2.2. Синтез с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки

Другой распространённый метод синтеза пористых ароматических каркасов основан на проведении реакции кросс-сочетания Сузуки между арилгалогенидами и ароматическими борными кислотами. Реакция проводится в присутствии палладиевых или никелевых катализаторов и основания для активации борной кислоты. Механизм реакции представлен на Рис. 14. При выборе арилгалогенида предпочтение отдается йод- и бром-производным ввиду их высокой реакционной способности [85].



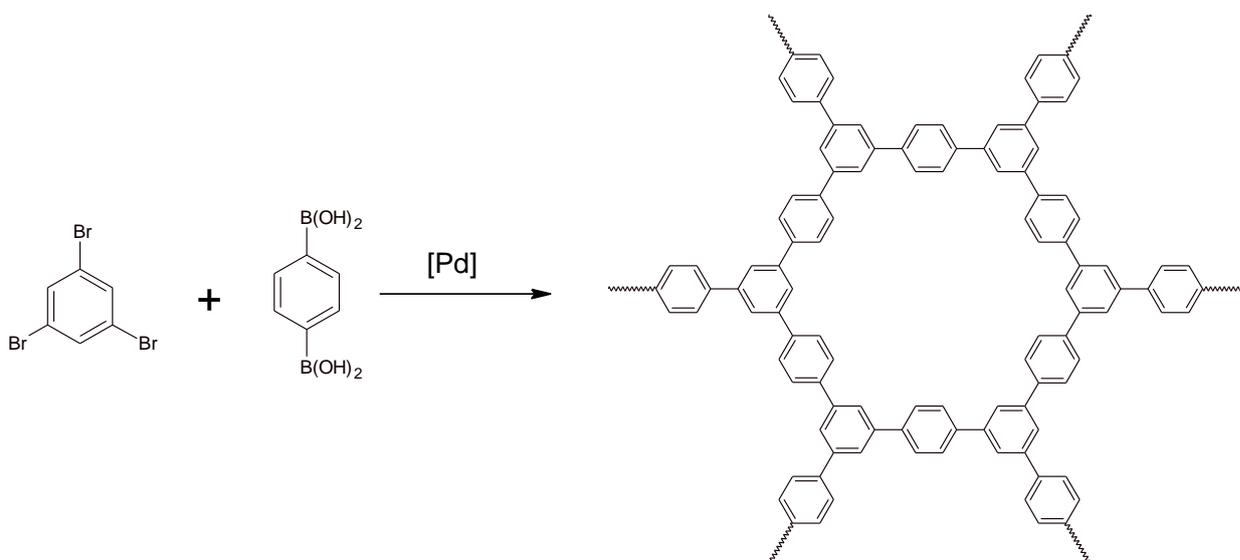
**Рис. 14.** Механизм реакции кросс-сочетания Сузуки.

Как правило, синтез пористых ароматических каркасов с помощью кросс-сочетания Сузуки проводят с использованием двух мономеров: первый содержит несколько арилгалогенидных фрагментов, второй – фрагменты арилборной кислоты. Участие в реакции двух мономеров позволяет получать более широкий круг материалов с заданными свойствами; при этом появляется возможность проводить отдельную модификацию мономеров функциональными группами.

Скорость и полнота протекания реакции кросс-сочетания Сузуки зависит от природы субстратов и катализатора, растворителя, температуры синтеза и силы основания. Так, в работе [67] исследовали синтез пористых ароматических каркасов из тетраakis(п-бромфенил)метана и парафенилендиборной кислоты в присутствии различных палладиевых катализаторов в среде различных растворителей. Было установлено, что материал с наилучшими свойствами получается при использовании в качестве катализатора смесь тетраakis(трифенилфосфин)-палладия(0) и 1,1'-ферроцендиил-бис(диизопропилфосфин)'а в качестве лиганда-стабилизатора, что связывают с высокой реакционной активностью данной каталитической системы.

Преимущества данного метода – простота проведения реакции и доступность большинства реагентов. Использование модифицированных мономеров также позволяет получать материалы с одновременным содержанием нескольких функциональных групп, прямое введение которых в структуру готового ароматического каркаса часто затруднительно. В качестве недостатков стоит отметить возможность протекания побочных реакций. К таковым

относятся Pd-катализируемое гомо-сочетание мономеров, окисление борных кислот до фенолов в присутствии кислорода, миграция бензольного кольца из трифенилфосфинового лиганда при использовании катализатора  $[Pd(PPh_3)_4]$  [85]. К существенным недостатком данного метода необходимо отнести заметно меньшую упорядоченность получаемых полимерных материалов, что выражается в меньших значениях удельной площади поверхности и более широкому распределению пор по размерам [86].

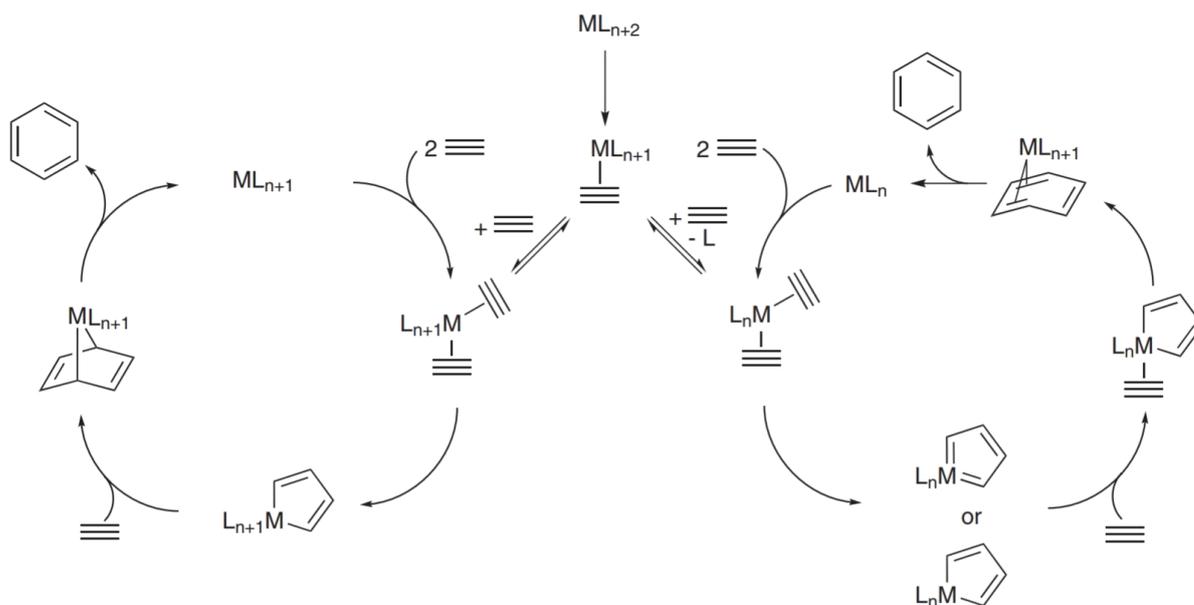


**Рис. 15.** Пример синтеза пористого ароматического каркаса с помощью реакции Сузуки

Данный метод был применён для синтеза широкого ряда пористых ароматических каркасов с различными геометрическими параметрами структуры, функциональными группами, разными типами атомов в узловых позициях и другими особенностями строения [65,67,77,87–93].

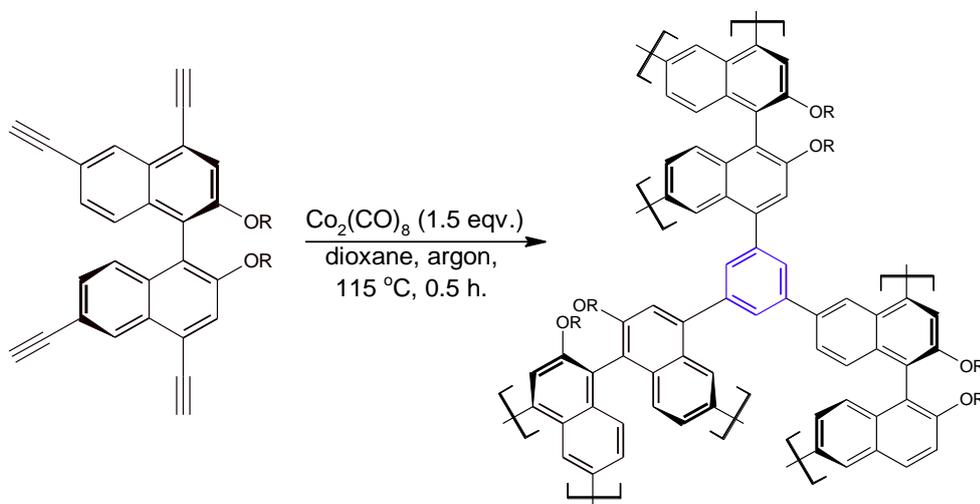
### 2.2.3. Синтез с помощью реакции тримеризации ацетиленов

В основе следующего метода синтеза пористых ароматических каркасов лежит катализируемая комплексами переходных металлов реакция тримеризации арилалкинов. Реакция относится к реакциям  $[2+2+2]$  циклоприсоединения и протекает через несколько последовательных стадий (Рис. 16) [94]. Реакция нашла широкое применение в органической химии для синтеза различных симметричных аренов, полициклических ароматических соединений, биологически активных соединений [95–98]. Классическим катализатором данной реакции служит карбонил кобальта  $Co_2(CO)_8$ , для которого подробно изучены процессы, происходящие в ходе синтеза [99,100].



**Рис. 16.** Механизм каталитической тримеризации ацетилена

Для синтеза пористых ароматических каркасов с помощью рассматриваемого метода используют соединения, содержащие в структуре фенилацетиленовые фрагменты. Так, в работе [101] для синтеза пористых ароматических каркасов использовали ди-, три- и тетразамещённые этинилбензолы, а также 4,4'-диэтинилбифенил. Полученные полимеры обладали высокими значениями удельной площади поверхности (более  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  по модели БЭТ) и узким распределением пор по размеру (от 0.7 до 0.9 нм). В другой работе [102] реакцию кобальт-катализируемой тримеризации алкинов применили для создания пористого ароматического каркаса на основе 1,10-бинафтила для дальнейшего создания титан-содержащего катализатора асимметрического присоединения диэтилцинка к альдегидам.



**Рис. 17.** Пример синтеза пористого ароматического каркаса с помощью реакции тримеризации ацетиленов, описанный в работе [102]

Геометрические особенности строения получаемых материалов, так же, как и в остальных случаях, зависят от строения молекул-мономеров. Однако отличительная особенность данного метода синтеза заключается в формировании в структуре конечных материалов и иных центров симметрии (в идеальном случае – центров  $C_{3v}$  симметрии) из-за реакции тримеризации.

К преимуществам метода синтеза пористых ароматических каркасов путём тримеризации алкинов можно отнести простоту проведения синтеза, доступность многих реагентов и высокие значения удельной площади поверхности. Основной недостаток метода – необходимость модификации мономеров этинильными группами.

#### 2.2.4. Другие методы синтеза пористых ароматических каркасов

Пористые ароматические каркасы также могут быть синтезированы через металл-производные соответствующих мономеров, к примеру, через литий-органические соединения. В этом случае синтез будет включать в себя две стадии: 1) получение литий-производного молекулы-мономера через взаимодействие исходного арилгалогенида с бутиллитием; 2) нуклеофильное замещение при элементах IV-V групп в их галогенидах или сложных эфирах (Рис. 18). Условия проведения реакции определяются устойчивостью реагентов к воздействию окружающей среды; как правило, синтез проводят в инертной атмосфере в абсолютных растворителях.

Взаимодействием Li-производных мономеров с галогенидами или эфирами борной кислоты (например, триметилборатом  $B(OMe)_3$ ) также можно получать соответствующие арилборные кислоты для дальнейшего использования в качестве субстратов в реакции кросс-сочетания Сузуки. Синтез пористых ароматических каркасов через литиевые производные мономеров был успешно проведен в ряде работ [87,103–105]. Однако, широкого распространения данный метод не получил из-за заметно больших объёмов подготовительных работ и расхода реактивов при заметно худших характеристиках получаемых материалов.

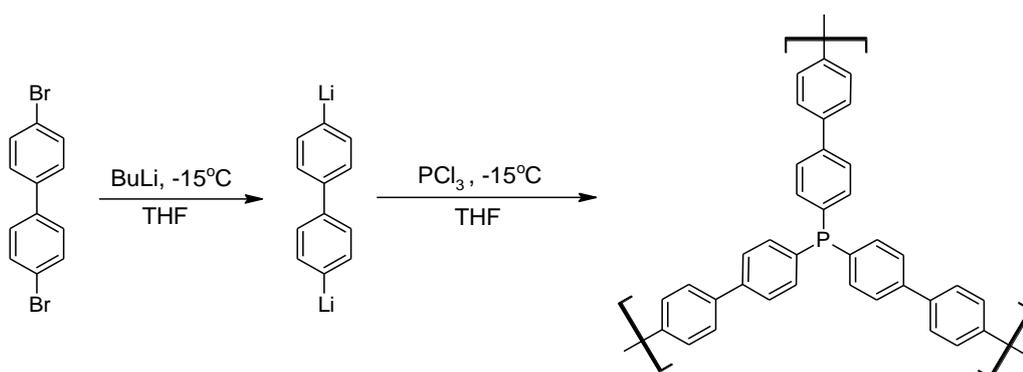
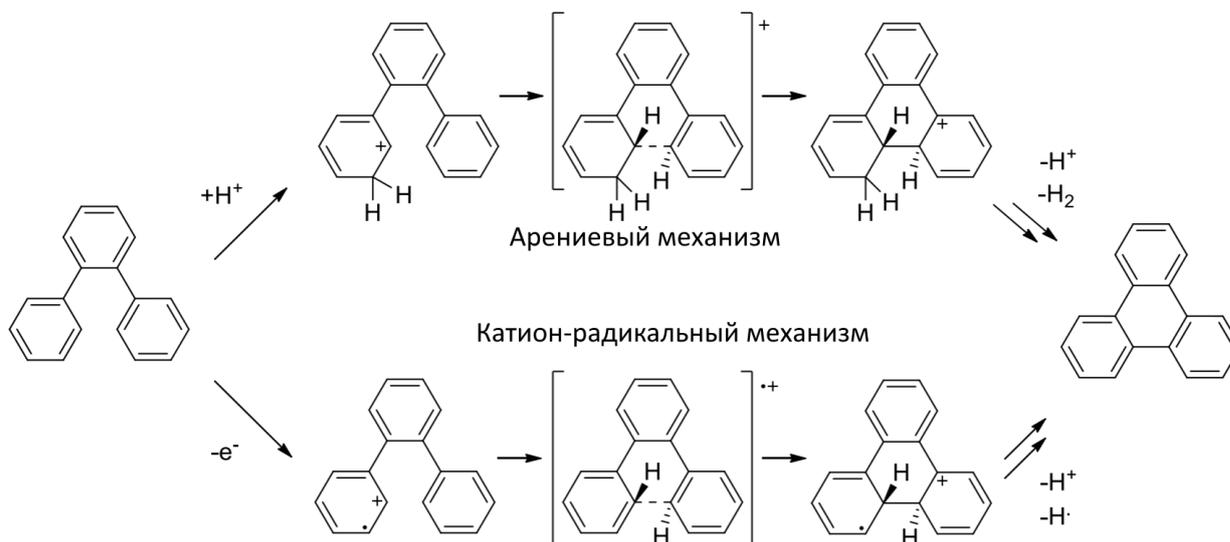


Рис. 18. Синтез пористого ароматического каркаса EOF-17 [103].

Пористые ароматические каркасы могут быть получены с помощью реакции Шолля – дегидроконденсации ароматических соединений, катализируемой кислотами Льюиса [106–108]. В зависимости от структуры и строения используемых мономеров, возможно протекание реакции через образование арениевых катионов, либо через катион-радикальный механизм (Рис. 19) [109].



**Рис. 19.** Механизмы протекания реакции Шолля [109].

Стоит отметить, что реакция Шолля редко оказывается полезной с синтетической точки зрения из-за низких выходов, необходимости применения высоких температур и сильных кислот в качестве катализатора. Роль реакции заметно возрастает при синтезе поликонденсированных углеводородов, например, полициклокетонов и антрахинонкарбазолов через протекание внутримолекулярной реакции дегидроконденсации. Пористые ароматические каркасы, получаемые с помощью данного метода, не обладают регулярной структурой, а экономическая выгода от использования более дешевого по сравнению с соединениями благородных металлов хлорида алюминия нивелируется необходимостью более тщательной очистки материала от побочных продуктов реакции.

### 2.3. Функционализация пористых ароматических каркасов

Существует две основных стратегии введения функциональных групп в структуру пористого ароматического каркаса. Первая основана на использовании в синтезе пористых ароматических каркасов функционализированных молекул-мономеров – т.н. стратегия «пре-функционализации». В основе второй стратегии лежит модификация уже синтезированного носителя – стратегия «пост-функционализации». В некоторых случаях возможно объединение данных стратегий для введения нескольких функциональных групп в структуру материала-носителя.

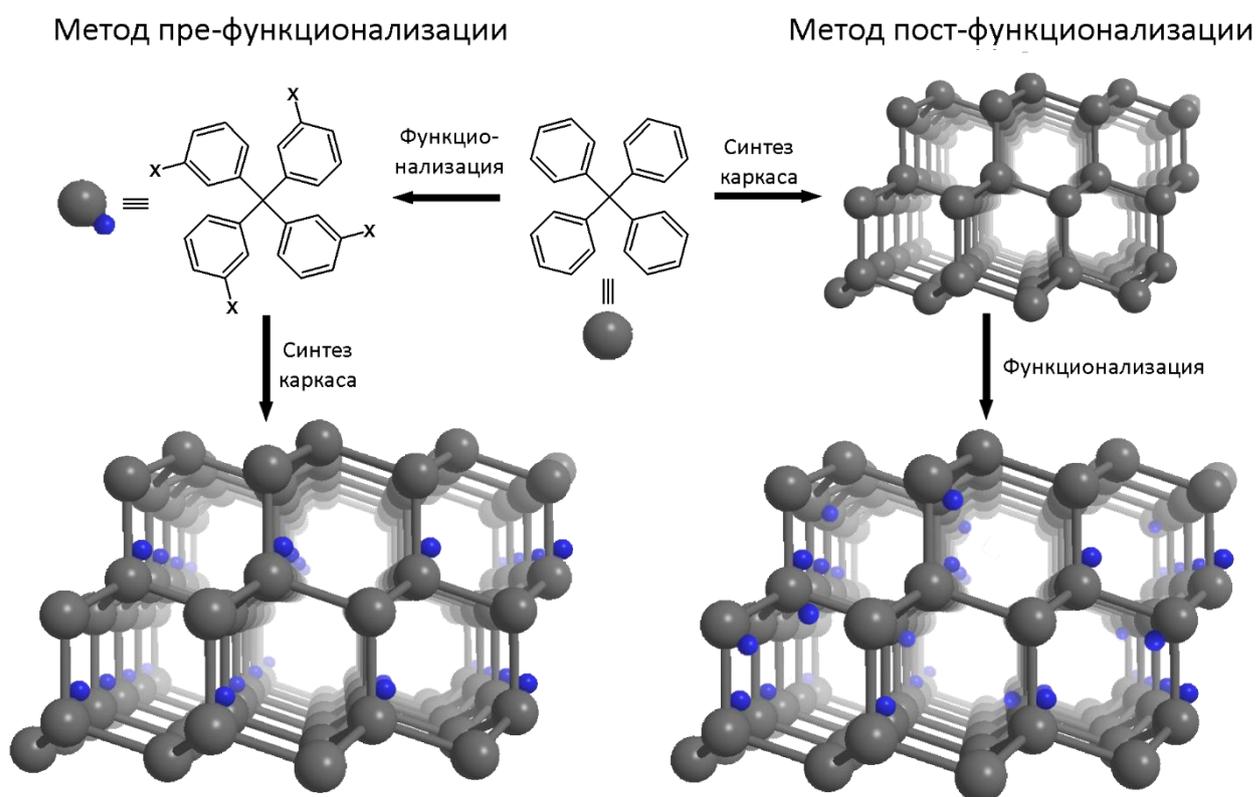
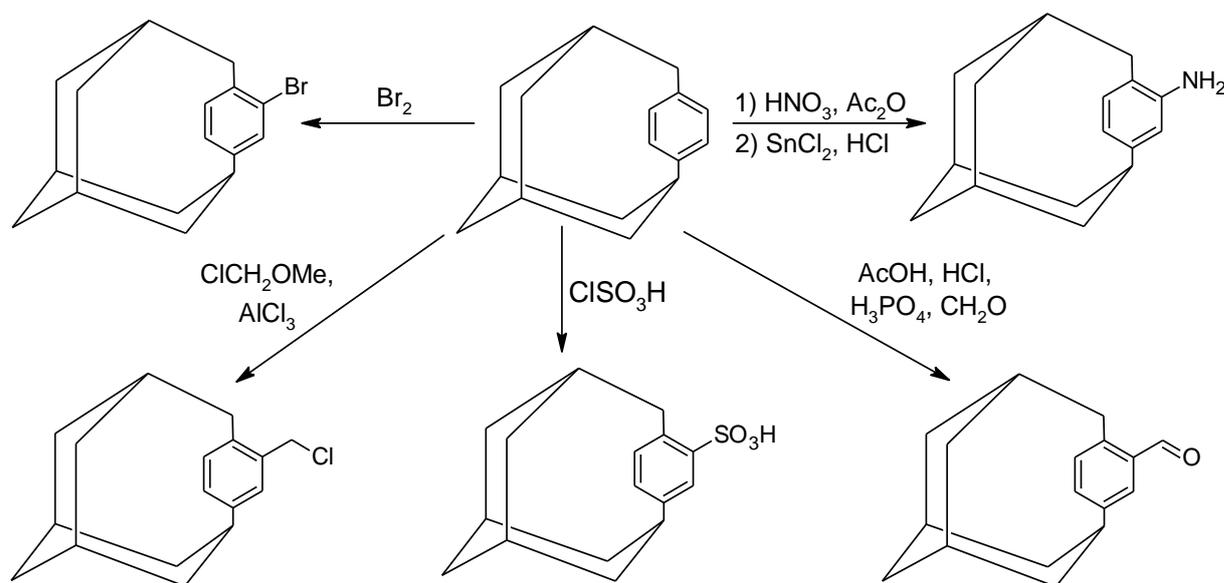


Рис. 20. Стратегии функционализации структуры пористых ароматических каркасов

Стратегия пре-функционализации позволяет регулировать количество вводимых в каркас функциональных групп и их распределение в материале. В этом случае достигается равномерное распределение функциональных групп по объёму полимера. Необходимое условие получения модифицированных молекул-мономеров – инертность внедряемых функциональных групп в реакциях образования каркасов. Данная стратегия была успешно реализована в синтезе различных пористых ароматических каркасов, модифицированных нитро-группами, метильными, хлор-, гидроксид- и фталид-метильными группами, амино-группами и сульфогруппами [77,80,93,110].

Стратегия пост-функционализации позволяет модифицировать уже синтезированный материал с известными свойствами. Удобство данной стратегии заключается в широком диапазоне возможностей для модификации структуры (Рис. 21). Данная стратегия позволяет проводить введение крупногабаритных функциональных групп, которые из-за стерических факторов препятствовали бы формированию регулярной структуры каркаса при использовании стратегии пре-функционализации, а также модификацию носителя неустойчивыми в традиционных условиях синтеза функциональными группами.

Распределение функциональных групп в структуре материалов, полученных с помощью данного подхода, неравномерное: из-за диффузионных факторов, концентрация функциональных групп в приповерхностном слое носителя обычно выше, чем в более глубоких слоях. Положение функциональных групп в структуре материала определяется статистическими и стерическими факторами.



**Рис. 21.** Варианты пост-функционализации пористых ароматических каркасов

Стоит отметить, что функционализация каркаса приводит к уменьшению его удельной площади поверхности и размеру пор за счет занятия имеющегося свободного пространства внутри пор объемными функциональными группами. Это усложняет диффузию веществ в порах материала, поэтому введение в структуру полимера большого количества функциональных групп, участвующих в дальнейшем в каталитических реакциях, не всегда способствует увеличению активности катализатора.

## 2.4. Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов

Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов условно можно разделить на два типа. В первом каталитические процессы происходят на поверхности наночастиц, находящихся внутри пор материала. Во втором типе катализаторов реакция происходит на определённом атоме или группе атомов – например, функциональной группе и иммобилизованном комплексе металла. Также возможен третий тип катализаторов, в котором присутствуют как наночастицы металлов, так и закреплённые функциональные группы. Широкие возможности в модификации структуры РАФ позволяют создавать катализаторы и для различных тандемных процессов. Кроме того, пористые ароматические каркасы могут быть использованы для создания регио- и размер-селективных катализаторов путём введения функциональных групп с определённой конформацией и контролем размера пор выбором молекул-строительных блоков в ходе синтеза.

### 2.4.1. Катализаторы на основе иммобилизованных наночастиц

Благодаря полифениленовому строению, пористые ароматические каркасы способны к эффективной стабилизации наночастиц металлов [111,112]. Это делает возможным создание высокоактивных катализаторов на основе наночастиц для различных процессов: сообщается о создании на основе фосфор-содержащих пористых ароматических каркасов палладиевых катализаторов реакции теломеризации 1,3-бутадиена с фенолом и глицерином [104], кросс-сочетания Сузуки [75,76,111,112], конверсии диоксида углерода до циклических карбонатов [76]. Все катализаторы проявили высокую активность в выбранных реакциях. Наличие в структуре материалов трифенилфосфиновых фрагментов и соединений палладия было

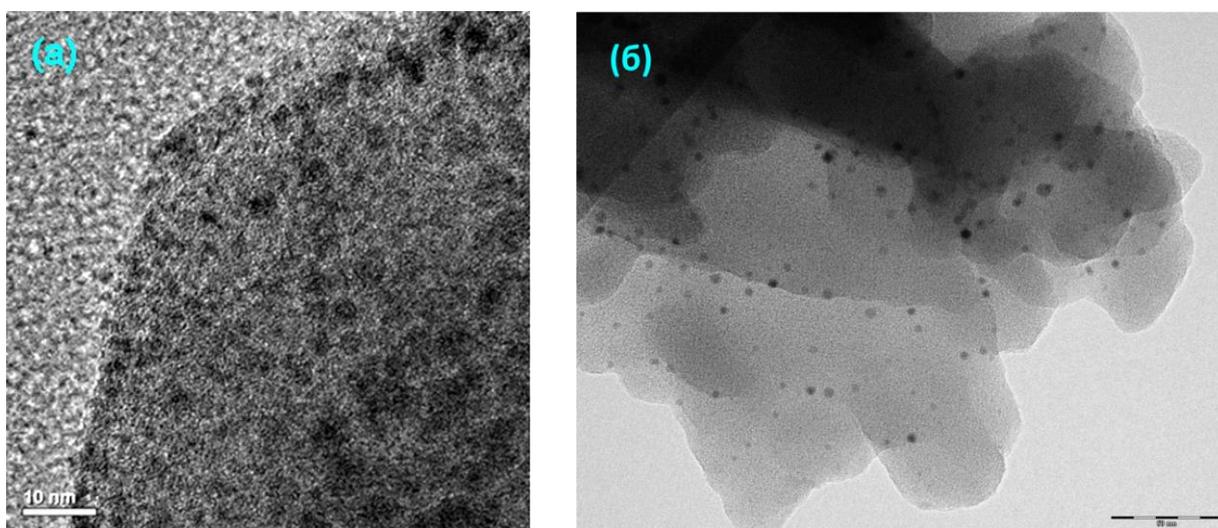
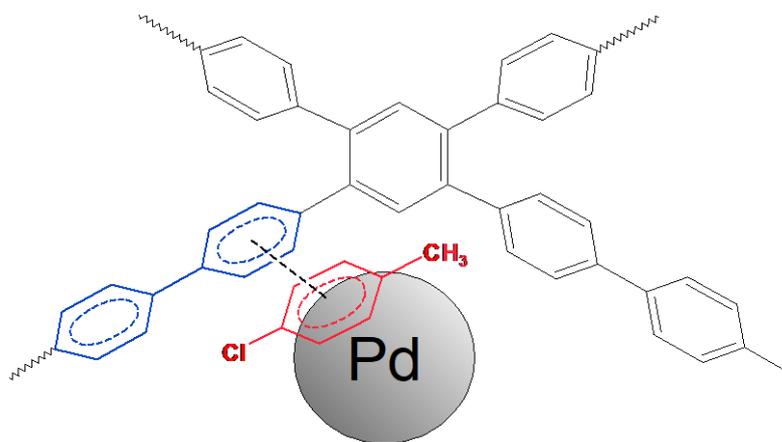


Рис. 22. Наночастицы палладия в порах ароматических каркасов (а) PP-P [75]; (б) [104]

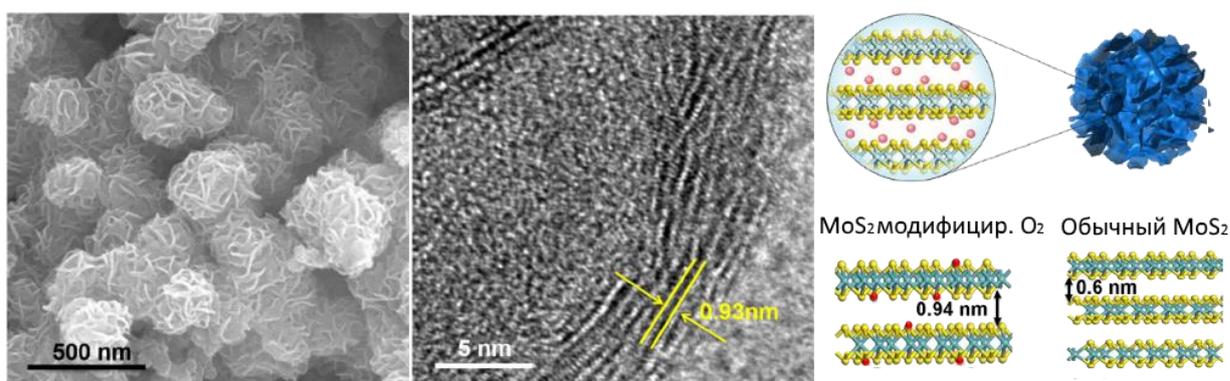
установлено методами ИК и РФЭС спектроскопии, твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ . Предполагается, что благодаря наличию фрагментов трифенилфосфина полученные наночастицы палладия обладали высокой дисперсностью и были равномерно распределены по объёму носителя. Кроме того, наличие данных фрагментов позволило подавить агломерацию частиц  $\text{Pd}^0$  и вымывание палладия из пор носителя в ходе реакции.

Прямое подтверждение положительного влияния  $\pi$ -сопряженной структуры пористых ароматических каркасов на каталитическую активность материалов, содержащих наночастицы металлов, было показано в работе [113]. Пористый ароматический каркас, полученный с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки из парафенилендиборной кислоты и 1,2,4,5-тетрабромбензола, содержал внутри своих пор наночастицы палладия, образующиеся в ходе разложения гомогенного катализатора кросс-сочетания  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . Наночастицы были равномерно распределены по объёму носителя и прочно удерживались структурой ароматического каркаса. Полученные материалы обладали крайне высокой активностью в реакции кросс-сочетания Сузуки для многих субстратов, включая неактивные арилхлориды. Была выдвинута гипотеза, согласно которой внутри каркаса происходит взаимодействие между материалом носителя и субстратом вблизи наночастиц палладия, основанное на  $\pi$ - $\pi$  сопряжении ароматических структур. Для проверки данной гипотезы провели сравнение синтезированных катализаторов с палладиевыми наночастицами на активированном угле и на полидивинилбензоле. В то время как выход реакции кросс-сочетания между *p*-хлортолуолом и фенилборной кислотой в присутствии гомогенных катализаторов  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  и гетерогенных катализаторов  $\text{Pd}/\text{C}$ ,  $\text{Pd}/\text{PDVB}$  не превышал 1% после 3 часов реакции, для катализатора на основе пористого ароматического каркаса  $\text{Pd}/\text{PPhen}$  он составлял 82%. Таким образом, полиароматическая структура носителя действительно играет важную роль во взаимодействии субстратов с наночастицами металлов.



**Рис. 23.**  $\pi$ - $\pi$  стекнинг-взаимодействие *p*-хлортолуола на поверхности наночастицы палладия с материалом ароматического носителя [113].

Относительно недавно пористые ароматические каркасы применили для создания наноразмерных частиц сульфида молибдена с увеличенным межслоевым расстоянием [114]. Сульфид молибдена рассматривают как возможный катализатор электрохимического получения водорода [115,116]. Применение PAF, насыщенного кислородом, позволило получить сульфид молибдена с внедрённым между слоями материала кислородом. Внедрение кислорода способствует увеличению межслоевого расстояния в сульфиде молибдена, что повышает активность материала в электрохимическом получении водорода. Пористый ароматический каркас выполняет сразу несколько функций: во-первых, он ограничивает рост кристаллов сульфида молибдена, позволяя получать наноразмерные частицы внутри своих пор; во-вторых, он служит источником кислорода, встраиваемого между слоями сульфида молибдена; в-третьих, материал пористого ароматического каркаса служит электропроводником, позволяя использовать композит PAF-MoS<sub>2</sub> в качестве основы электродов без дополнительных токопроводящих добавок. Полученный в работе катализатор O-MoS<sub>2</sub>-CPAF проявлял значительную активность в реакции электрохимического получения водорода с низкими значениями электродного потенциала (0.088 В) и коэффициента Тафеля (44 мВ) и высокими значениями плотности тока (10.0 мА/см<sup>2</sup> при 0.17 В).

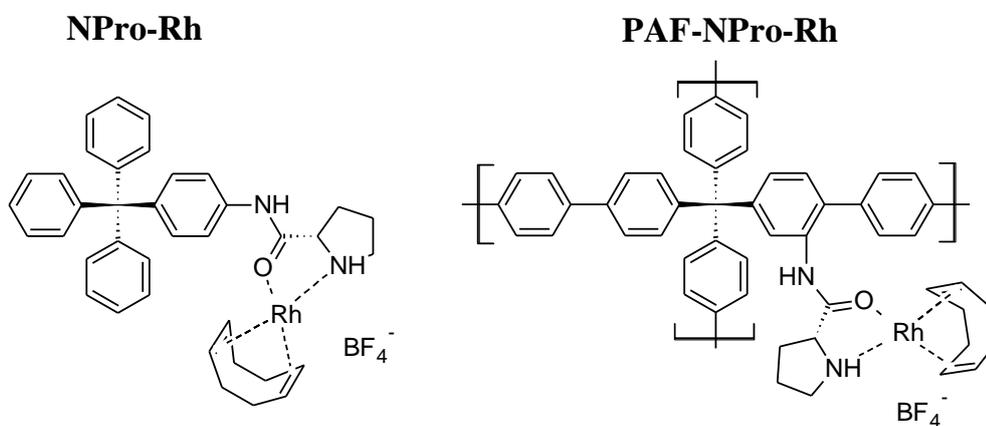


**Рис. 24.** Частицы PAF с наноразмерными слоистыми частицами сульфида молибдена, модифицированными кислородом [114].

## 2.4.2. Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов переходных металлов

Упорядоченная структура, высокая площадь поверхности и ароматическая природа делают пористые ароматические каркасы перспективными материалами для иммобилизации комплексов и солей переходных металлов. Закрепление соединений металлов происходит на специальных центрах – функциональных группах, вводимых либо при синтезе носителя (стратегия пре-функционализации), либо при модификации пористого ароматического каркаса (стратегия пост-функционализации). Как правило, функциональные группы представляют собой остатки различных азот-содержащих молекул, встроенных в структуру носителя или ковалентно связанных с ней. Подобные группы способны образовывать комплексы с соединениями металлов, обеспечивая прочное закрепление катализатора на поверхности носителя.

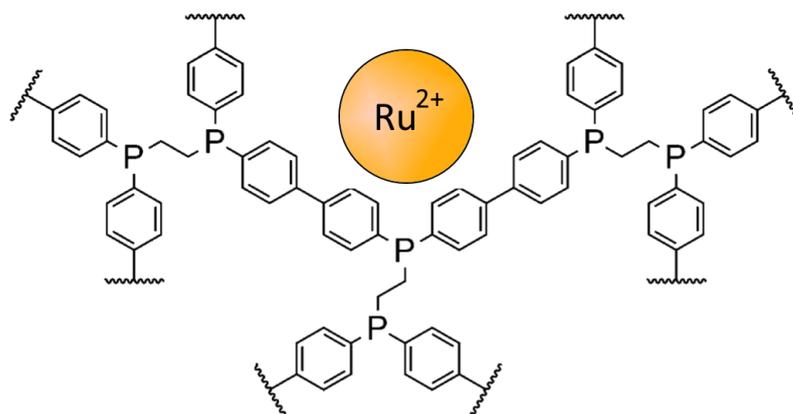
Так, с помощью модификации структуры PAF пролинамидными и N-пиридин-2-илметилиденовыми группами и дальнейшей иммобилизации комплексов меди и родия на данных центрах были созданы соответствующие катализаторы PAF-NPro-Cu, PAF-NPy-Cu (содержание меди 0.045 – 0.050 ммоль/г) и PAF-NPro-Rh, PAF-NPy-Rh (содержание родия 0.15-0.22 ммоль/г), активные в гидрировании алкенов и иминов, циклопропанировании олефинов и мультикомпонентной реакции между альдегидами, терминальными алкинами и аминами (Рис. 25) [77]. Выходы, близкие к количественным, в гидрировании алкенов в присутствии родиевого катализатора PAF-NPro-Rh (0.1 моль. % по отношению к субстрату) при 40 °С и давлении водорода 2 атм. были достигнуты за 0.33 – 3.5 часа в зависимости от размера субстрата. Наибольшую активность катализатор проявил в конверсии наименее затрудненного субстрата – диэтилитаконата. Гидрирование иминов протекало с меньшей активностью: 90% конверсии в реакции гидрирования дифенилэтан-1-имина при использовании 0.1 % мольн. по отношению к субстрату катализатора PAF-NPro-Rh при 70 °С и давлении водорода 4 атм. было достигнуто за 20 часов.



**Рис. 25.** Катализаторы гидрирования C=C и C=N связей NPro-Rh и PAF-NPro-Rh [77].

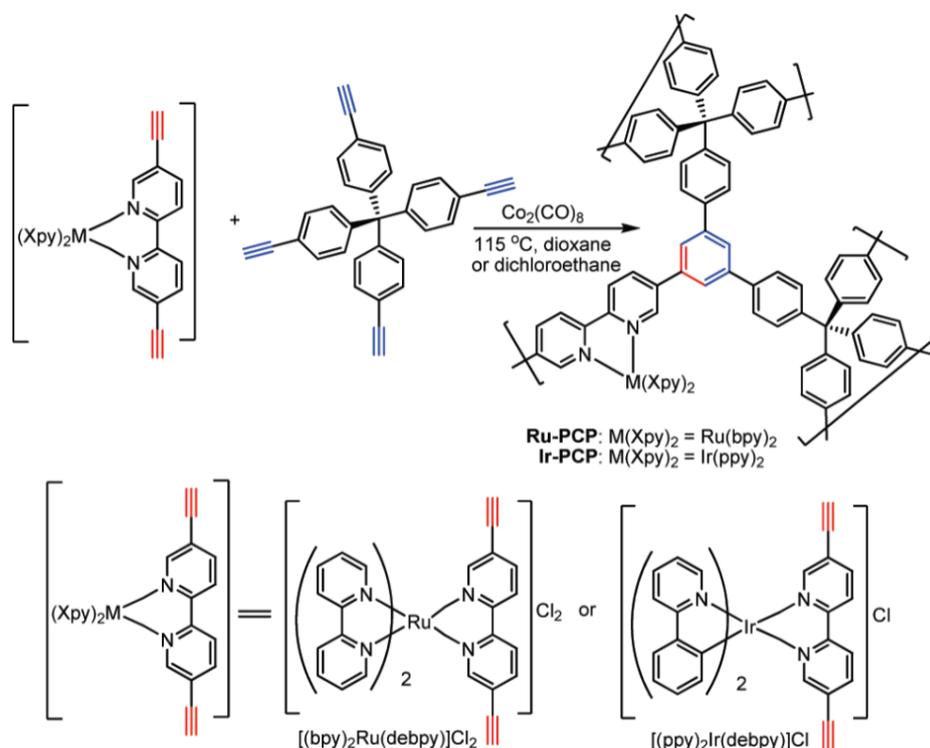
Другой пример катализатора на основе иммобилизованных комплексов родия был приведён в работе [103]. На основе рассмотренного ранее пористого ароматического каркаса EOF-17, содержащего в узловых позициях атом фосфора и представляющий таким образом полифосфиновый носитель, был синтезирован гетерогенный аналог катализатора Уилкинсона. Для этого носитель пропитали комплексом состава  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , после чего избыток соединения металла удалили промыванием. Синтезированный катализатор содержал 5% соединения металла и был активен в гидрировании циклогексанона до циклогексанола.

В работе [117] пористый ароматический каркас на основе полифосфинов был применён для координации рутениевого комплекса  $[\text{RuCl}_2(\text{п-кумол})_2]$ . Материал использовали для каталитического разложения муравьиной кислоты, побочного продукта в получении гамма-валеролактона из гидроксиметилфурфуrolа, до диоксида углерода и водорода. Катализатор проявил высокую активность даже в отсутствие основания и при многократном повторном использовании. При этом наилучшие результаты были получены для пористого ароматического каркаса pDPPE – гетерогенного аналога лиганда 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (Рис. 26).



**Рис. 26.** Структура катализатора Ru-pDPPE [117].

Закрепление комплекса металла на поверхности пористого ароматического каркаса может быть проведено с применением стратегии пре-функционализации, например, создавая комплекс металла с лигандом, одновременно выполняющим роль строительного блока в синтезе ароматического каркаса. Пример реализации данной стратегии был приведён в работе [118]: применяя Со-катализируемую реакцию тримеризации алкинов, были получены пористые ароматические каркасы Ir-PCP и Ru-PCP с внедрёнными в структуру комплексами иридия  $[\text{Ir}(\text{prru})(\text{bru})]^+$  и  $[\text{Ru}(\text{bru})_3]^{2+}$  соответственно (Рис. 27). Каталитическая активность синтезированных материалов была исследована на примере фото-индуцируемых реакций аза-Анри,  $\alpha$ -арилирования бромомалоната, оксиаминирования 3-фенилпропаналя.



**Рис. 27.** Синтез материалов Ir-PCP и Ru-PCP с помощью внедрения комплексов металлов в структуру ароматических каркасов в процессе их синтеза [118].

Авторы работы отмечают высокую активность синтезированных материалов в выбранных процессах, сравнимую с активностью соответствующих гомогенных аналогов.

Похожий подход применён для введения в структуру PAF 2-фенилпиридинового комплекса иридия  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{ppy})\text{Cl}]$  [119]. Наличие комплекса данного строения было установлено с помощью метода ИК-спектроскопии. Данный материал также проявил высокую каталитическую активность в реакции восстановительного аминирования карбонильных соединений, сопоставимую с активностью гомогенного катализатора аналогичного строения. В работе также докладывается о введении в структуру 2,2'-бипиридиновых комплексов родия и рения, однако дальнейшее изучение их каталитической активности не проводилось.

Пористые ароматические каркасы могут быть использованы также для создания катализаторов процессов окисления. Так, в работе [112] была произведена иммобилизация солей меди на 2,2'-бипиридин – содержащих пористых ароматических каркасах. Полученный материал SMP-9b (N – 0.34% масс., Cu – 0.11% масс.) был испытан в реакции селективного окисления спиртов до альдегидов третбутилпероксидом в среде ацетонитрила. Окисление циклогексанола и бензилового спирта в течение 10 часов проходило с выходами 80 и 78% соответственно, что доказывает высокую активность полученного катализатора в выбранной реакции.

Закрепление комплексов металлов на поверхности пористых ароматических каркасов может происходить не только по донорно-акцепторному механизму, но и с образованием ковалентного связывания металла с носителем. Например, в пористый ароматический каркас, структура которого была модифицирована молекулами катехола, был использован для иммобилизации циклооктадиенового комплекса Rh(I) [120]. Координация комплекса была доказана методами твердотельной ЯМР спектроскопии, EXAFS и XANES спектроскопии. Полученный материал был активен в реакции каталитического газофазного гидрирования пропилена при комнатной температуре ( $\text{TOF} = 22.5 \text{ ч}^{-1}$ ). Авторы отмечают, что степень окисления родия не изменилась после реакции, что доказывает стабильность полученных иммобилизованных комплексов.

Описанный выше каркас был также применён для закрепления на его поверхности и стабилизации алкильных комплексов тантала (V) (Рис. 28) [78]. Упорядоченное строение PAF позволило разделить в пространстве комплексы металла и надежно закрепить их на поверхности носителя ковалентными связями. Для подтверждения этого материал PAF-( ${}^t\text{BuCH}_2$ ) $_3\text{Ta-A}_2\text{B}_1$  (Ta – 22.0 % масс.) и его гомогенный аналог ( ${}^t\text{BuCH}_2$ ) $_3\text{Ta(3,6-}{}^t\text{Bu}_2\text{cat)}$  (cat – пирокатехин) испытали в реакции гидрирования циклогексена при загрузке катализатора 0.5% мольн. при 60 °C и давлении водорода 13.8 бар (200 psi). В то время как конверсия в реакции с гомогенным катализатором не достигала и 10% за 20 часов, выход продукта гидрирования в реакции с катализатором PAF-( ${}^t\text{BuCH}_2$ ) $_3\text{Ta-A}_2\text{B}_1$  составил 92% за 2 часа. Таким образом, применение пористого ароматического каркаса позволило стабилизировать комплексы тантала и получить высокоактивные катализаторы.

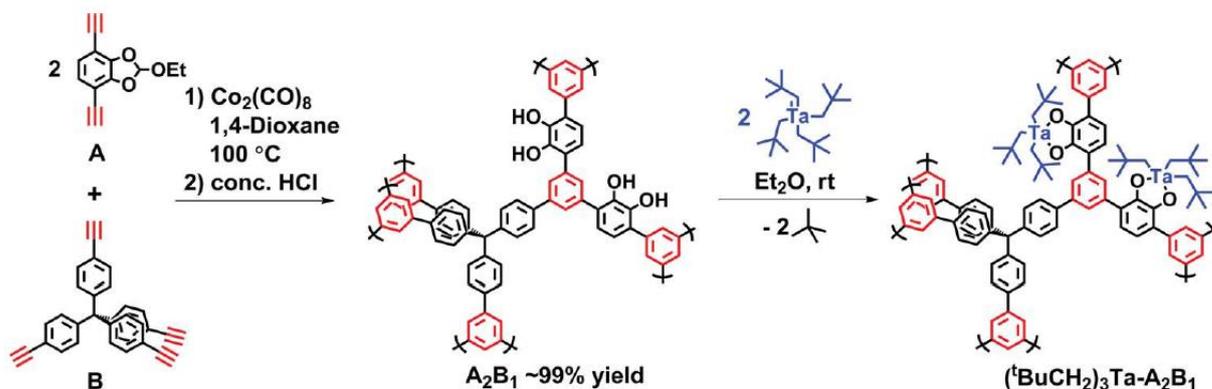
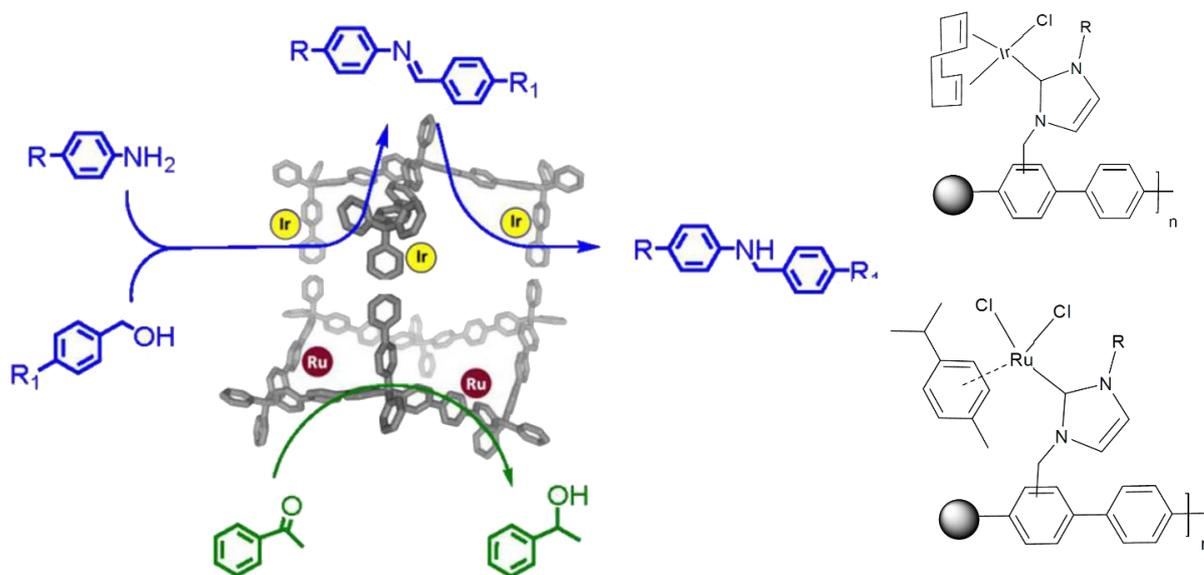


Рис. 28. Синтез тантал-содержащего катализатора ( ${}^t\text{BuCH}_2$ ) $_3\text{Ta-A}_2\text{B}_1$  [78]

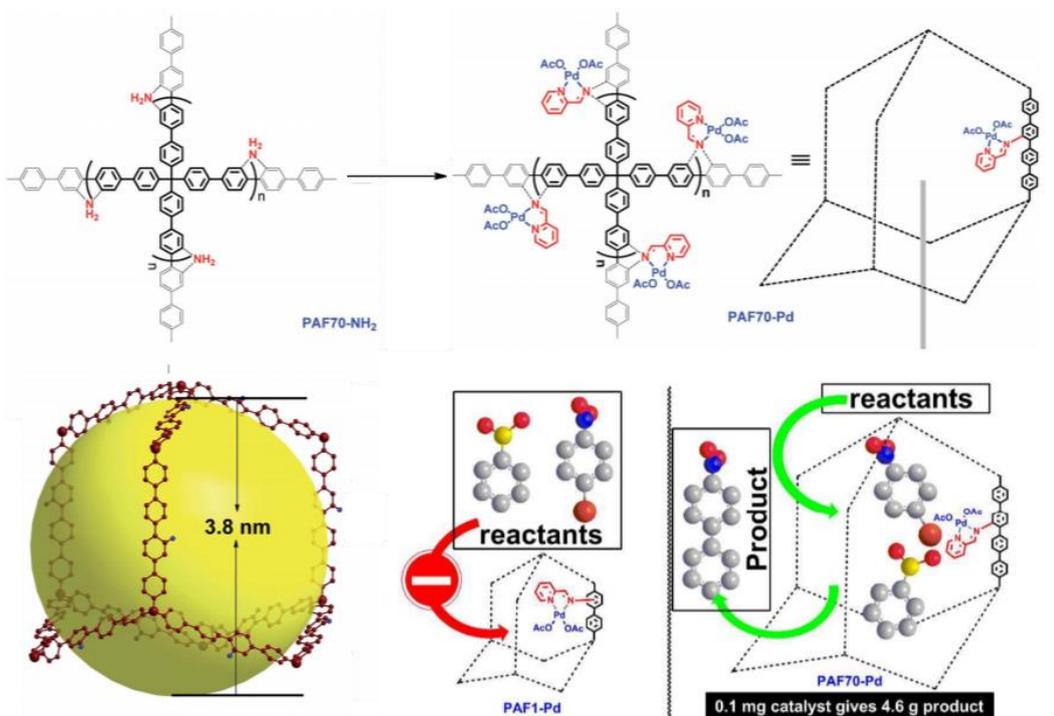
Одно из возможных направлений использования пористых ароматических каркасов – иммобилизация N-гетероциклических карбеновых комплексов металлов, в частности – карбеновые комплексы переходных металлов на основе имидазолов. Данные соединения применяются в реакциях образования C-C и C-N связей, метатезиса, олигомеризации и полимеризации олефинов [121–123]. В работе [90] была проведена попытка гетерогенизировать данные комплексы на поверхности пористых ароматических каркасов. Для этого структуру носителя модифицировали различными алкилимидазолами, после чего провели синтез карбеновых комплексов иридия и рутения с использованием  $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{COD})]$  и  $[\text{RuCl}_2(\text{п-кумол})_2]$  внутри пор носителя (Рис. 29). Полученные катализаторы проявили высокую активность в реакциях алкилирования замещённых анилинов различными спиртами и гидрирования с трансфером водорода. В зависимости от природы металла распределение продуктов реакции образования C-N связи смещалось в сторону образования имидов (для катализаторов на основе рутения), либо алкиламинов (для катализаторов на основе иридия). Стоит отметить, что в ряде случаев синтезированные гетерогенные катализаторы превосходили в активности их гомогенные аналоги, а активность катализаторов сохранялась в течение нескольких циклов.



**Рис. 29.** Катализаторы на основе карбеновых Ir и Ru для реакций образования C-N связей и трансферного гидрирования [90].

Другой пример иммобилизации соединений металлов в пористых ароматических каркасах – закрепление ацетата палладия на носителях PAF1-N=CPy и PAF70-N=CPy, модифицированный N-пиридин-2-илметилиденовыми группами и различающихся средним размером пор [124]. Полученные материалы PAF1-Pd (Pd – 25.1 % масс.) и PAF70-Pd

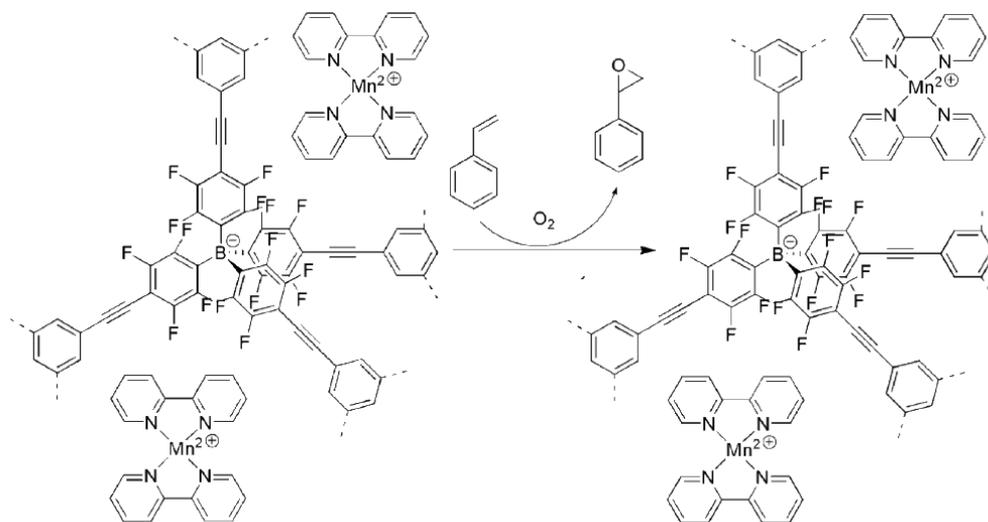
(Pd – 23.0% масс.) были активны в превращении широкого спектра субстратов, как электрон-дефицитных, содержащих группы -F, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -CN, так и электрон-донорных, содержащих -OMe, -Me, -(OH)CHCH<sub>3</sub> группы в реакции кросс-сочетания Сузуки. При этом значение частоты оборотов реакции TOF достигало 22000 – 29000 ч<sup>-1</sup>. Кроме того, катализатор PAF1-Pd обладал размер-селективными свойствами: в отличие от PAF70-Pd, в котором размер пор достигал 3.8 нм, катализатор PAF1-Pd со средним размером пор, не превышающим 2 нм, был активен в конверсии только бромбензола и фенилборной кислоты до бифенила. Активность катализатора в конверсии остальных субстратов, модифицированных различными группами, была низкой, что связывается с диффузионными ограничениями стерически затруднённых субстратов внутрь пор носителя.



**Рис. 30.** Синтез катализатора PAF70-Pd и проявление эффекта селективности по размеру субстрата для катализатора PAF1-Pd [124].

Ещё один способ иммобилизации комплексов и ионов металлов заключается в введении в структуру каркаса групп, обладающих зарядом. В этом случае комплекс не будет связан непосредственно со структурой каркаса и будет находиться в поровом пространстве ароматического каркаса. С использованием данной стратегии был синтезирован носитель на основе анионных тетрафенилборатных строительных блоков [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, после чего ионным обменом в его структуру были введены ионы марганца Mn<sup>2+</sup> с последующим образованием комплекса

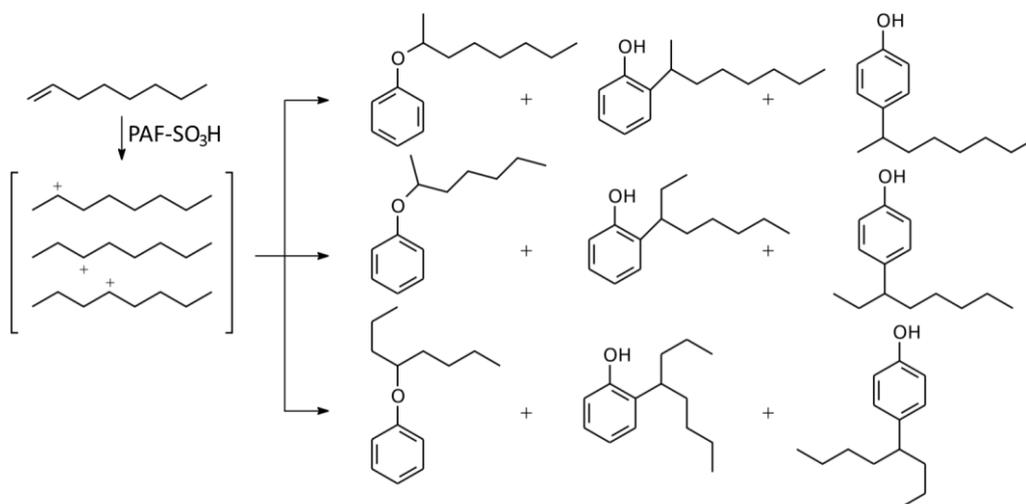
металла с бипиридином  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$  внутри пор с применением подхода «ship in bottle». Активность катализатора была неизменной в течение первых трёх циклов, отсутствие вымывания металла подтвердили с помощью метода горячего фильтрования [125].



**Рис. 31.** Координация комплекса марганца  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$  в анионном пористом ароматическом каркасе и его использование для эпексидирования стирола [125].

### 2.4.3. Катализ функциональными группами в структуре PAF

Ароматическая природа PAF позволяет с помощью относительно простых методов вводить в их структуру различные функциональные группы, применяя стратегии пре- и пост-функционализации. Помимо возможности координации ионов и комплексов металлов, данные группы могут быть использованы непосредственно в катализе. Так, в работе [126] модифицированный сульфо-группой пористый ароматический каркас PAF-SO<sub>3</sub>H используют для алкилирования фенола C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> α-олефинами. Выход реакции уменьшался с увеличением длины

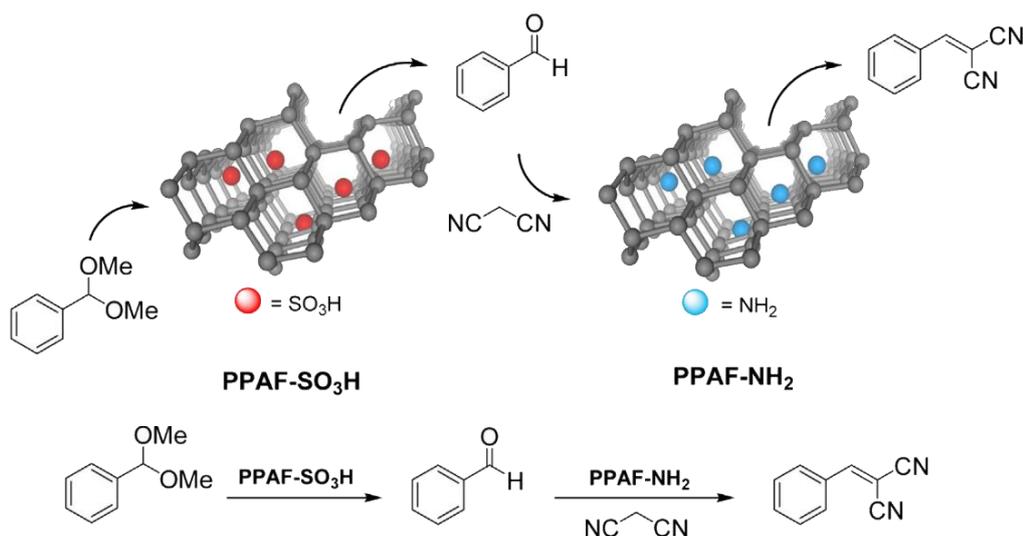


**Рис. 32.** Алкилирование фенола 1-октеном в присутствии катализатора PAF-SO<sub>3</sub>H [126]

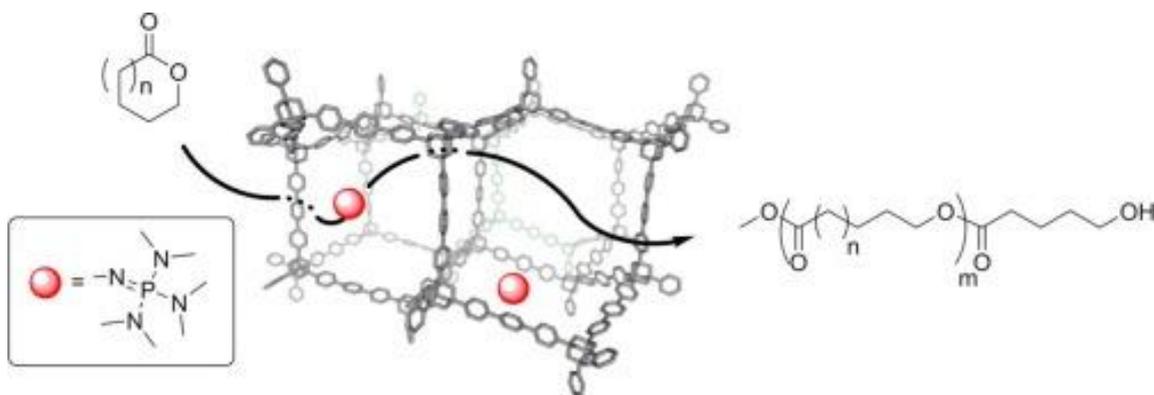
молекулы олефина, что объясняется худшей диффузией алкенов большей длины к активным центрам катализатора. Кроме того, выход продуктов алкилирования, а также и отношение продуктов С/О-алкилирования, возрастали с увеличением температуры реакции.

Сульфированные пористые ароматические каркасы были использованы и для проведения реакции этерификации н-бутанола с уксусной кислотой [88]. Активность катализаторов была выше, чем у стандартного материала Amberlyst-15, а 65% конверсии уксусной кислоты достигалось за 2 часа при проведении реакции при 80 °С без растворителя при эквимольных нагрузках реагентов. Отмечается, что катализатор может быть использован без деградации структуры при температурах до 240 °С, в то время как промышленный катализатор Amberlyst-15 – до 120 °С.

В работе [91] проводили модификацию поверхности PAF сульфо- и аминогруппами. Полученные материалы PPAF-SO<sub>3</sub>H (SO<sub>3</sub>H – 1.88 ммоль/г) и PPAF-NH<sub>2</sub> (N – 3.35 ммоль/г) были испытаны в реакциях кислотного гидролиза бензилдиметилацетата до бензальдегида и последующим его участием в реакции конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом. Показано, что в присутствии только PPAF-SO<sub>3</sub>H достигается количественная конверсия бензилдиметилацетата до бензальдегида, а выход продукта дальнейшей конденсации не превышает 10%. В то же время, использование только PPAF-NH<sub>2</sub> не приводит к образованию ни одного из продуктов реакции. Применение смеси катализаторов PPAF-SO<sub>3</sub>H и PPAF-NH<sub>2</sub> в тех же условиях приводит к образованию продукта конденсации с выходом, близкому к количественному. После выделения катализатора и восстановления его активности обработкой ацетатным буферным раствором, катализатор может быть повторно использован как минимум 7 раз без потери активности.



**Рис. 33.** Реакции гидролиза бензилдиметилацетата до бензальдегида на катализаторе PPAF-SO<sub>3</sub>H и последующее его участие в реакции конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом в присутствии катализатора PPAF-NH<sub>2</sub> [91].

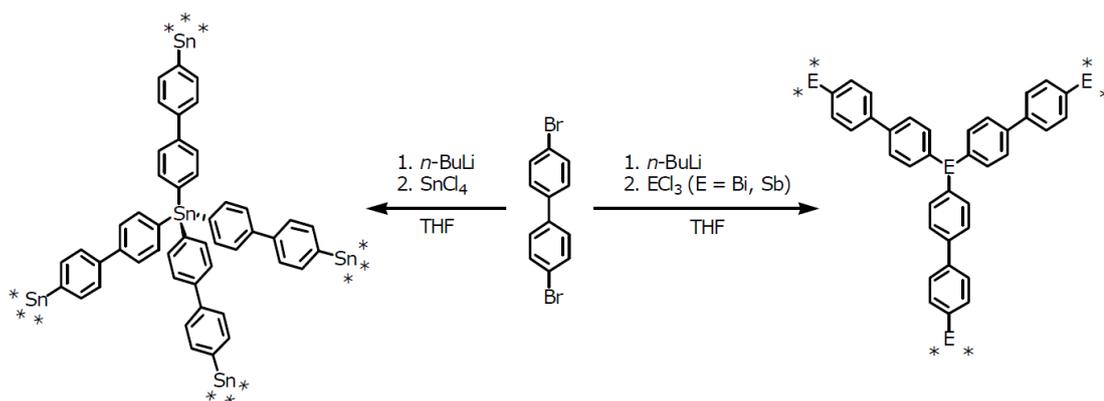


**Рис. 34.** Полимеризация лактонов в присутствии фосфазен-содержащих катализаторов на основе пористых ароматических каркасов [127]

Пористые ароматические каркасы также были использованы для создания гетерогенных катализаторов полиэтерификации через раскрытие кольца лактонов [127]. Для этого структуру пористого ароматического каркаса модифицировали фосфазеновыми группами, проявляющими сильные основные свойства. Синтезированный катализатор обладал заметно большей активностью по сравнению со своим гомогенным аналогом: реакция полимеризации гамма-валеролактона в присутствии гетерогенного катализатора протекала в 7.7 раз быстрее, чем в присутствии гомогенного аналога, а полимеризация  $\epsilon$ -капролактама – в 3.3 раза быстрее.

В работе [128] пористые ароматические каркасы, модифицированные аминогруппами, применяли для проведения каталитической реакции альдольной конденсации этанола и ацетальдегида. Авторы исследования предполагали, что ограниченное пространство пор будет способствовать получению низкомолекулярных продуктов реакции, таких как бутен-2-аль и 3-гидроксипутаналь. Однако, основными продуктами реакции были диэтилацеталь, продукт ацетализации ацетальдегида этиловым спиртом, и паральдегид (2,4,6-триметилтриоксан), продукт трициклизации ацетальдегида. Исходя из этого результата было сделано предположение, что диффузия  $C_4$ -альдегидов из пор ароматического каркаса происходит крайне медленно, и продукты реакции остаются внутри пор носителя. Стоит, однако, отметить, что реакция альдольной конденсации протекает между молекулами карбонильных соединений, а добавление спирта в реакционную смесь ожидаемо будет приводить к возникновению побочных процессов ацетализации.

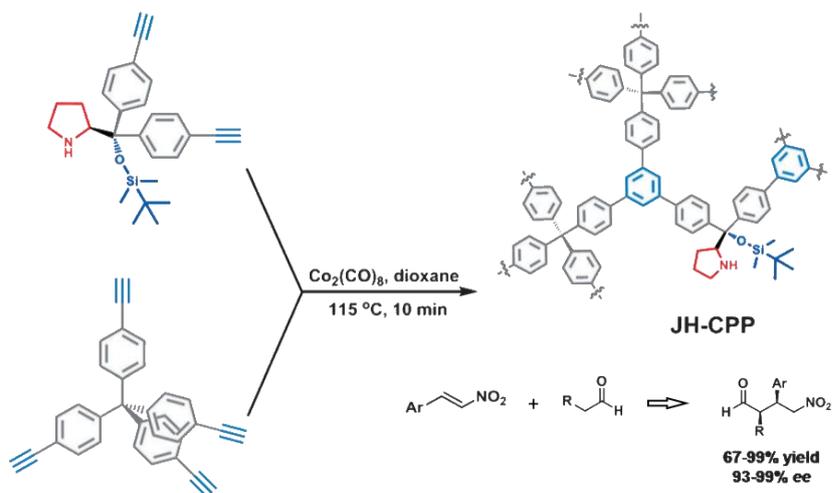
В ряде случаев каталитически активными центрами могут быть не отдельные функциональные группы, которые внедряют в структуру пористого ароматического каркаса, а отдельные элементы каркаса. Например, в работе [105] были получены пористые ароматические каркасы с атомами олова (EOF-13), сурьмы (EOF-4) и висмута (EOF-5) в узловых позициях. Полученные материалы проявляли хорошую активность в цианосилилировании бензальдегида. Кроме того, полимер EOF-13 был в дальнейшем испытан в качестве



**Рис. 35.** Синтез носителей EOF-13, EOF-4 и EOF-5, содержащих в узловых позициях атомы олова, сурьмы и висмута соответственно

катализатора этерификации олеиновой кислоты с глицерином [129]. Авторы работы отмечают высокую стабильность материала и его высокие характеристики как катализатора: при 40% конверсии глицерина был получен моноглицерид с селективностью 98%.

Перспективным применением пористых ароматических каркасов представляется создание на их основе энантиоселективных катализаторов. Пример данного типа катализаторов был описан в работе [130], посвящённой синтезу гетерогенизированного катализатора Йоргенсена-Хаяши для проведения реакции асимметрического присоединения по Михаэлю. Катализатор проявил высокую активность в выбранном процессе: присоединение альдегидов к нитро-олефинам протекало с высокими конверсиями (67-99 %), высокой энантиоселективностью (93-99 % ee) и диастереоселективностью (соотношение диастереомеров от 74:26 до 97:3). Катализатор был использован 4 раза без потери селективности.

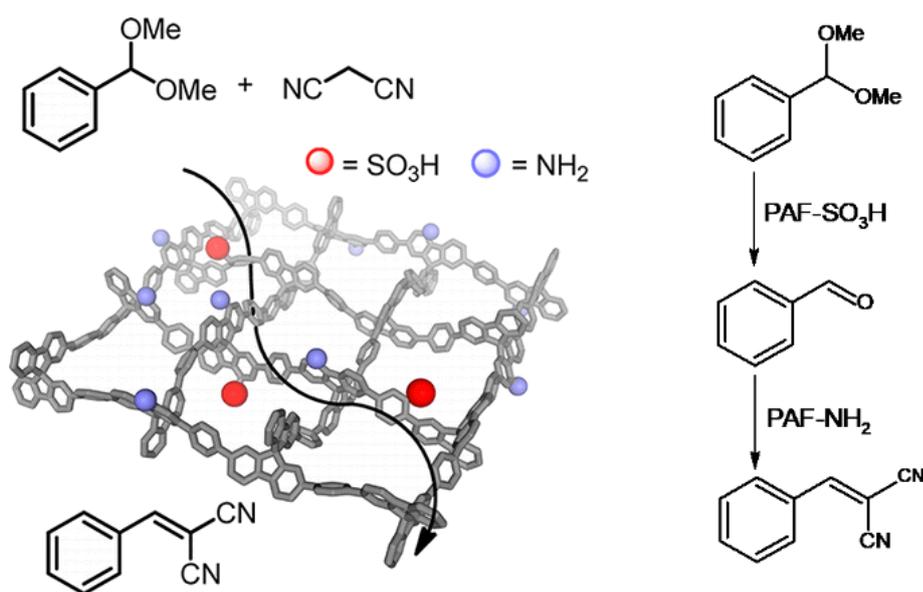


**Рис. 36.** Энантио- и региоселективный катализатор реакции Йоргенсена-Хаяши на основе пористого ароматического каркаса [130].

#### 2.4.4. Бифункциональные катализаторы тандемных процессов на основе PAF

Наиболее перспективным направлением использования пористых ароматических каркасов в катализе по праву можно считать создание на их основе катализаторов тандемных процессов, также известных как домино-реакций. Данный тип процессов предполагает цепочку последовательных превращений, в которых получаемый на каждой стадии продукт вступает в дальнейшее взаимодействие до образования конечного продукта. Таким образом, выделение интермедиатов в ходе протекания тандемного процесса не происходит. Важные требования к тандемному процессу – постоянство условий протекания синтеза во времени, присутствие всех участников реакции в начальный момент синтеза и минимальное количество побочных реакций в ходе синтеза [131,132]. Разработка новых каталитических систем для тандемных процессов открывает новые инструменты в лабораторном и промышленном органическом синтезе.

Как правило, каждая стадия каталитического каскадного процесса требует участия определённого катализатора. В ряде случаев данные катализаторы оказываются несовместимы в гомогенных условиях – например, основания и кислоты. Эффективным решением оказывается гетерогенизация кислотных центров и основных центров на носителе с жесткой структурой на достаточном друг от друга расстоянии [133]. Таким способом удаётся избежать нейтрализации групп-антагонистов. Данная стратегия была реализована в работе [134], где жесткая структура пористого ароматического каркаса была модифицирована  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{NH}_2$  группами, участвующими в кислотно-основном каталитическом каскадном процессе. В качестве реакций модельного каскадного процесса были выбраны гидролиз



**Рис. 37.** Каскадный процесс из кислотно-основных реакций с участием материала  $\text{PPAF}-\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}_2$  [134].

диметилацетата бензальдегида до бензальдегида и последующее его участие в реакции конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом. Ранее в главе 2.4.3 данные реакции были описаны для катализаторов PPAF-SO<sub>3</sub>H и PPAF-NH<sub>2</sub>, а также для их смеси. Однако в текущем случае обе функциональные группы находятся в структуре одного носителя, что может увеличить производительность катализатора.

Превращение диметилацетата бензальдегида до финального продукта реакции в присутствии бифункционального катализатора PPAF-SO<sub>3</sub>H-NH<sub>2</sub> полностью протекает за 1 час, доказывая возможность совмещения групп-антагонистов в структуре пористого ароматического каркаса. При тех же условиях выход финального продукта реакции в присутствии смеси катализаторов PPAF-SO<sub>3</sub>H и PPAF-NH<sub>2</sub> составляет 91%, в системе остаётся 9 % бензальдегида. Таким образом, бифункциональный катализатор эффективнее в проведении каскадного процесса, что может объясняться сосуществованием в пределах одного материала каталитических центров обеих реакций, что уменьшает время диффузии промежуточного продукта, бензальдегида, от места его образования до места его превращения в бензилиден-малонитрил.

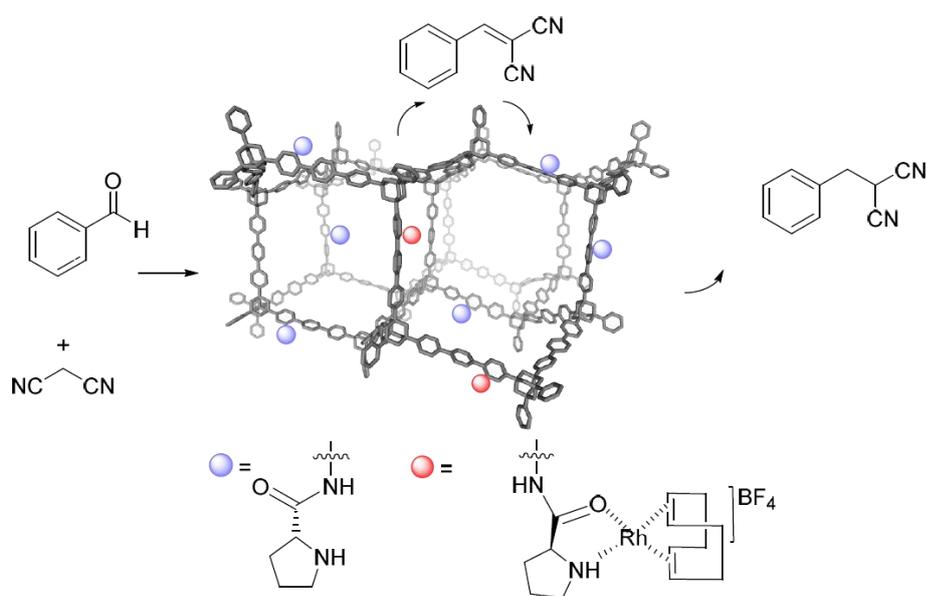
На основе пористого ароматического каркаса PAF-1, описанного ранее, были синтезированы бифункциональные катализаторы кислотно-основных реакций PAF-1-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H и PAF-1-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H. Полученные материалы отличаются от рассмотренного выше PPAF-SO<sub>3</sub>H-NH<sub>2</sub> структурой исходного каркаса: PAF-1 обладает значительно большей удельной площадью поверхности (до 5600 м<sup>2</sup>/г по модели BET), но меньшим средним размером пор (около 15 Å). Носитель PPAF относится к группе мезопористых ароматических каркасов, обладая удельной площадью поверхности 580 м<sup>2</sup>/г по модели BET и средним размером пор 30 Å.

Синтезированные материалы PAF-1-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H и PAF-1-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H были испытаны в каскадных процессах деацетализации- конденсации Анри и реакции деацетализации- конденсации Кнёвенагеля. В отличие от полимера PPAF-SO<sub>3</sub>H-NH<sub>2</sub>, материал PAF-1-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H проявил каталитическую активность только в первой реакции каскадного процесса – реакции деацетализации диметилацетата бензальдегида. В то же время катализатор PAF-1-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H был активен и на второй стадии каскадного процесса. Авторы работы объясняют этот факт слабой силой аминогрупп в PAF-1-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H. Стоит отметить, что отсутствие активности PAF-1-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H в основно-катализируемых реакциях может быть связано с недочётами, проявленными в ходе функционализации носителя. Введение аминогрупп в PPAF-SO<sub>3</sub>H-NH<sub>2</sub> проводили восстановлением нитро-групп в структуре носителя хлоридом олова с последующей обработкой водным раствором щёлочи и выдержива-

нием в ацетатном буферном растворе ( $\text{pH} = 4$ ) и дальнейшей обработкой апротонными растворителями. Восстановление нитро-групп для синтеза материала PAF-1-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H проходило также с участием хлорида олова, однако далее полученный продукт обработали концентрированной соляной кислотой и промыли несколько раз водой и этиловым спиртом. Таким образом, существует большая вероятность образования аммониевой соли, неактивной в основно-каталитических реакциях.

Материал PAF-1-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H проявил высокую активность в tandemных процессах деацетализации-конденсации Анри и реакции деацетализации-конденсации Кнёвенагеля. Количественные выходы в превращении диметилацеталя бензальдегида до 2-нитровинилбензола (процесс деацетализации-реакции Анри) достигаются за 24 часа, в его превращении в бензилиденмалонитрил (процесс деацетализации-реакции Кнёвенагеля) – за 3 часа. Обработка каркаса растворами NaOH и HCl привело лишь к незначительному снижению его каталитической активности, что указывает на высокую стабильность данного материала в условиях изучаемого процесса.

На основе пористых ароматических каркасов могут быть получены катализаторы tandemных процессов с использованием комплексов переходных металлов. В работе [92] сообщают о синтезе материала, содержащего в структуре фрагменты пролинамида и закреплённых на них комплексах родия. Полученный материал испытывали в процессе из реакций конденсации Кнёвенагеля бензальдегида с малонитрилом и дальнейшем гидрировании продукта до бензилмалонитрила. Катализатор проявил высокую активность и стабильность в выбранной реакции и использовался в течение нескольких циклов реакции без потери активности. Однако, необходимо сделать важное замечание к выбранному в работе процессу.



**Рис. 38.** Превращение бензальдегида в бензилмалонитрил с помощью катализатора PAF-NProRh

Водород для протекания реакции гидрирования вводился в систему не в начале реакции, а через некоторое время после её начала. Следовательно, выбранный процесс не может считаться полностью каскадным.

---

Таким образом, пористые ароматические каркасы можно считать перспективными материалами для создания катализаторов для широкого класса процессов. Варьирование условий синтеза каркасов, молекул-строительных блоков, способа введения функциональных групп, их количества и природы позволяет влиять на структуру конечных материалов и направленно задавать им функциональные свойства, влиять на их активность в выбранных процессах. Пористые ароматические каркасы способны стабилизировать наночастицы переходных металлов, находящиеся в их порах, и увеличивать активность катализаторов на основе наночастиц за счёт  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействия между ароматическим материалом носителя, ароматическими субстратами и наночастицами. Данные материалы обладают высокой степенью упорядоченности структуры, что играет важную роль в создании модифицированных носителей с равномерным распределением функциональных групп и синтезе бифункциональных гетерогенных катализаторов тандемных процессов.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Реактивы, использованные в работе

В работе были использованы следующие основные реактивы и материалы:

Название	Квалификация	Производитель	Стадия
Тритилхлорид	97%	Aldrich	Синтез молекул-строительных блоков
Анилин	ч.д.а.	Русхим	
Изоамилнитрит	96%	Sigma-Aldrich	
Фосфорноватистая кислота	50% масс. раствор в воде	Sigma-Aldrich	
Бром	ч.	Русхим	
Хлорсульфоновая кислота	98%	Fluka	Синтез и модификация мезопористых ароматических каркасов
Трифторуксусная кислота	99%	Sigma-Aldrich	
Азотная кислота	Х.Ч.	Компонент-реактив	
Дигидрат хлорид олова	98%	Sigma-Aldrich	
Трифенилфосфин	95%	Sigma-Aldrich	
1,4-фенилендиборная кислота	95%	Aldrich	
Бифенил-4,4'-диборная кислота	95%	Aldrich	
Карбонат калия	ч.	Реахим	
Ацетат палладия (II)	97%	Aldrich	
Хлорид палладия (II)	о.с.ч	Аурат	
Хлорид алюминия	ч.	Реахим	
Боргидрид натрия	98%	Aldrich	
Гидрат гидразина			
Хлорид рутения (III)	ч.	ОАО «Аурат»	
1,5 – Циклооктадиен	99%	Aldrich	
Гексагидрат гексахлороплатиновой (IV) кислоты	≥37.5% Pt	Sigma-Aldrich	
Гидрат паравольфрамата аммония	85% WO <sub>3</sub>	Aldrich	
Дигидрат молибдата натрия	≥99%	Sigma-Aldrich	
Гексакарбонил молибдена	98 %	Sigma-Aldrich	
Аммиак, водный раствор	о.с.ч.	Сигма Тек	
Сульфид железа	99%	Merck	
Гексагидрат хлорида никеля (II)	ч.	Реахим	
Бромид тетрабутиламмония	98%	Sigma-Aldrich	
Серная кислота	Ч.	Экос-1	Общее назначение
Соляная кислота	Х.Ч.	Сигма-тек	

В качестве растворителей были использованы следующие реагенты:

Название	Квалификация	Производитель
Метанол	ч.	Химмед
Этанол	х.ч.	Иреа 2000
Ацетон	ч.	Экос-1
Изопропанол	х.ч.	Компонент-реактив
Диметилформамид	х.ч.	Химмед
Диметилсульфоксид	х.ч.	Химмед имп.
Тетрагидрофуран	о.с.ч.	Химмед имп.
Диэтиловый эфир	ч.д.а.	Иреа 2000

Название	Квалификация	Производитель
Диоксан	ч.д.а.	Иреа 2000
Хлороформ	х.ч.	Химмед
Ацетонитрил	х.ч.	Иреа 2000
Бензол	ч.д.а.	Иреа 2000
Толуол	о.с.ч.	Химмед
н-гептан	ч.	Компонент-реактив
н-декан	ч.	Компонент-реактив
н-ундекан	ч.	Компонент-реактив
н-додекан	ч.	Компонент-реактив

Очистку растворителей проводили по описанным в литературе методикам [135].

В качестве субстратов в каталитических реакциях были использованы следующие реагенты:

Название	Квалификация	Производитель	Процесс
Ацетон	ч.	Экос-1	Кислотно-катализируемая реакция ацетализации
Этиленгликоль			
Бензол	ч.д.а.	Иреа 2000	Каталитическое гидрирование бензольного кольца ароматических углеводородов
Толуол	о.с.ч.	Химмед	
Этилбензол	ч.	Реахим	
п-ксилол	ч.	Реахим	
Фенол	ч.	Реахим	
Тетралин	97%	Aldrich	
Стирол	97%	Across Organics	
Фенилацетилен	98%	Aldrich	Каталитическое гидрирование алкинов, алкенов, диенов
$\alpha$ -метилстирол	99%	Aldrich	
Октен-1	98%	Aldrich	
Октин-1	97%	Aldrich	
Октин-4	99%	Aldrich	
2,5-диметилгексадиен-2,4	98%	Aldrich	
Децен-1	95%	Across Organics	
Нафталин	ч.	Реахим	Гидрооконверсия (гидрирование, крекинг, изомеризация, dealкилирование) ароматических углеводородов
1-метилнафталин	99%	Merck Schuchardt OHG	
2-метилнафталин	99%	Merck Schuchardt OHG	
2-этилнафталин	99%	Sigma-Aldrich	
1,3-диметилнафталин	ч.	Loba Chemie	
1,5-диметилнафталин	98%	Sigma-Aldrich	
Бифенил	99%	Sigma-Aldrich	

Синтез цеолитных материалов (цеолита типа ZSM-12 со структурой MTW) производили из следующих реагентов:

Название	Квалификация	Производитель
Коллоидный раствор оксида кремния Ludox HS-40	50% масс. раствор в воде	Sigma-Aldrich
Октадекагидрат сульфата алюминия	ч.д.а.	Русхим
Метилтриэтиламмоний хлорид	97%	Sigma-Aldrich
Диметилэтанолламин	х.ч.	Синтез ОКА
Бромэтан	99%	Sigma-Aldrich
Гидроксид натрия	98%	Компонент-реактив
Хлорид аммония	98%	Химмед

### 3.2. Синтез цеолита типа ZSM-12 со структурой MTW

В химическом стакане объёмом 50 мл растворили гидроксид натрия (1.0 г, 25 ммоль) в воде (12.5 мл). К полученному раствору при перемешивании добавили 18-водный сульфат алюминия (0.8 г, 1.2 ммоль) и темплат – триэтилметиламмоний хлорид (3.21 г, 21.2 ммоль) или диметилэтилэтанолламмоний бромид (4.2 г, 21.2 ммоль), полученный предварительно смешением эквимольных количеств диметилэтанолламина и этилбромида. Смесь перемешивали до полного растворения всех компонентов.

В отдельном стакане смешали коллоидный раствор диоксида кремния Ludox HS-40 (19.4 мл, 168 ммоль SiO<sub>2</sub>) и 10.1 мл воды. После гомогенизации данного раствора, к нему по каплям прибавляли раствор, содержащий гидроксид натрия, сульфат алюминия и темплат, до образования однородного геля состава 20.8 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 140 SiO<sub>2</sub> : 17.65 OSDA : 1773.5 H<sub>2</sub>O. Полученный гель оставили без перемешивания на 1 – 1.5 часа при комнатной температуре, после чего поместили в герметичный автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем. Автоклав герметизировали и поместили в сушильный шкаф, разогретый до 155 °С. Синтез цеолита вели в гидротермальных условиях в течение 30-120 часов. После завершения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, разгерметизировали, полученный продукт выделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой до pH=9 и сушили при комнатной температуре. Образцы окончательно высушивали в сушильном шкафу при 110 °С. Для удаления темплата из пор цеолитов последние помещали в муфельную печь и доводили температуру в ней до 550 °С со скоростью нагрева 1°С/мин, после чего выдерживали цеолиты при данной температуре 6 часов и охлаждали полученные продукты до комнатной температуры.

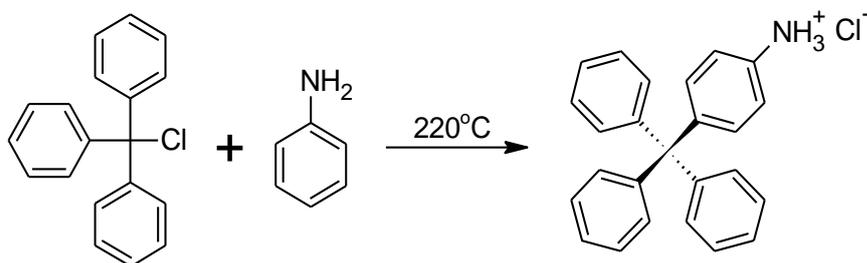
Для получения NH<sub>4</sub>-формы цеолитов проводили ионный обмен в 1 М растворе хлористого аммония в течение 14 ч. По завершении процесса твердый продукт отфильтровали

из раствора, промывали дистиллированной водой до pH=8 и сушили при комнатной температуре. Далее цеолиты высушивали при 110°C. Для получения H-формы ZSM-12 из NH<sub>4</sub>-формы, цеолиты помещали в муфельную печь и доводили температуру в ней до 550°C со скоростью нагрева 1°C/мин, после чего выдерживали их при данной температуре 4 часа и охлаждали полученные продукты до комнатной температуры.

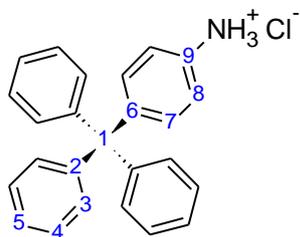
Продукты представляли собой мелкодисперсные, лёгкие порошки белого цвета.

### 3.3. Синтез мономеров для мезопористых ароматических каркасов

#### 3.3.1. Синтез гидрохлорида 4-тритиланилина



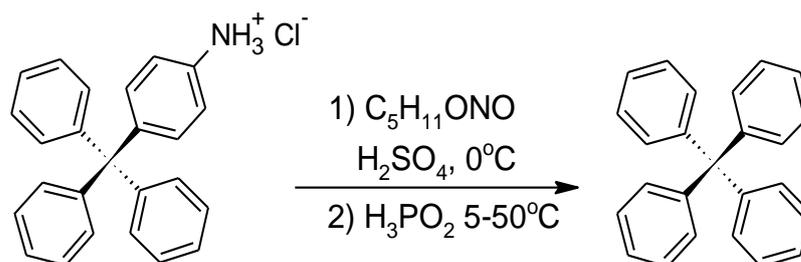
В одnogорлую колбу объёмом 250 мл, снабжённую якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, поместили тритилхлорид (30 г., 107.7 ммоль, 1 экв.) и анилин (27.1 мл., 285.5 ммоль, 2.65 экв.). Смесь нагрели до 200 °C и интенсивно перемешивали в течение 20 минут, после чего охладили до комнатной температуры. Полученный тёмно-фиолетовый твердый продукт измельчили в фарфоровой ступке и перенесли в одnogорлую колбу, после чего смешали с 2М водным раствором соляной кислоты (120 мл) и этанолом (180 мл). Смесь нагрели до кипения, после чего кипятили в течение 30 мин, далее смесь охладили до комнатной температуры. Выпавший светло-фиолетовый осадок отфильтровали, промыли водой (10 мл) и высушили в вакууме при 70 °C. Полученный продукт представлял светло-фиолетовый порошок массой 39.9 г. Выход продукта составил 98%.



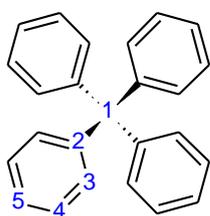
ЯМР <sup>1</sup>H δ (м.д.) (ДМСО-d<sub>6</sub>): 7.12-7.29 (19H, m); 9.63 (3H, s).

ЯМР <sup>13</sup>C δ (м.д.) (ДМСО-d<sub>6</sub>): 64.17 (C1); 120.67 (C8); 126.08 (C5); 127.83 (C4); 130.45 (C3); 131.59 (C7); 133.35 (C9); 143.59 (C6); 146.31 (C2).

### 3.3.2. Синтез тетрафенилметана



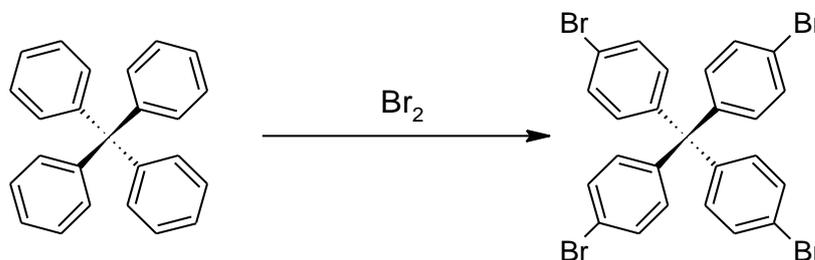
В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, капельной воронкой и термометром, смешали этанол (100 мл) и концентрированную серную кислоту (16.5 мл). Полученную смесь охладили до комнатной температуры, после чего аккуратно присыпали гидрохлорид 4-третиланилина (20 г., 53.84 ммоль, 1 экв). Полученную суспензию охладили до  $-10^\circ C$  и при интенсивном перемешивании прибавляли к ней по каплям изоамилнитрит (12.3 мл, 91.2 ммоль, 1.7 экв). Далее реакцию вели при  $-10^\circ C$  еще один час; по истечении указанного периода времени к суспензии добавили 50%-й раствор гипофосфористой кислоты (24.5 мл, 223.6 ммоль, 4.15 экв.) и аккуратно нагрели образовавшуюся суспензию до  $50^\circ C$ . После прекращения выделения пузырьков газа, образовавшийся осадок отфильтровывали и промыли смесью этанола и диоксана (1:1). После высушивания в вакууме был получен светло-оранжевый порошок массой 15,0 г. Выход продукта составил 87%.



ЯМР  $^1H$   $\delta$  (м.д.) ( $CDCl_3$ ): 7.17-7.28 (20H, m).

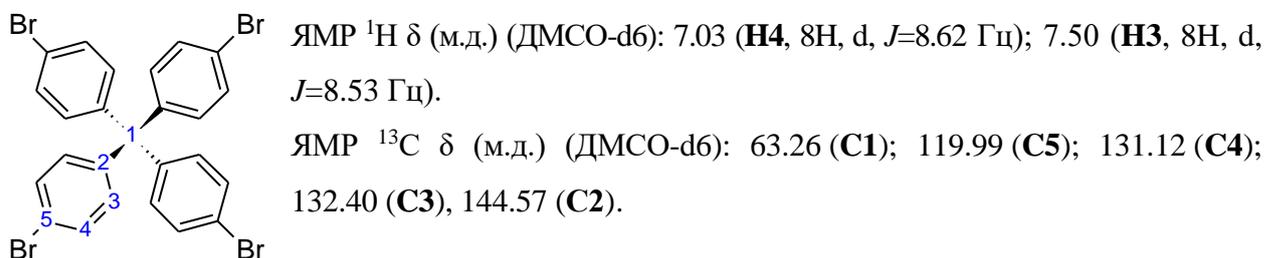
ЯМР  $^{13}C$   $\delta$  (м.д.) ( $CDCl_3$ ): 64.60 (C1); 125.50 (C5); 127.06 (C4); 130.79 (C3); 146.40 (C2).

### 3.3.3. Синтез тетракис-(4-бромфенил)метана



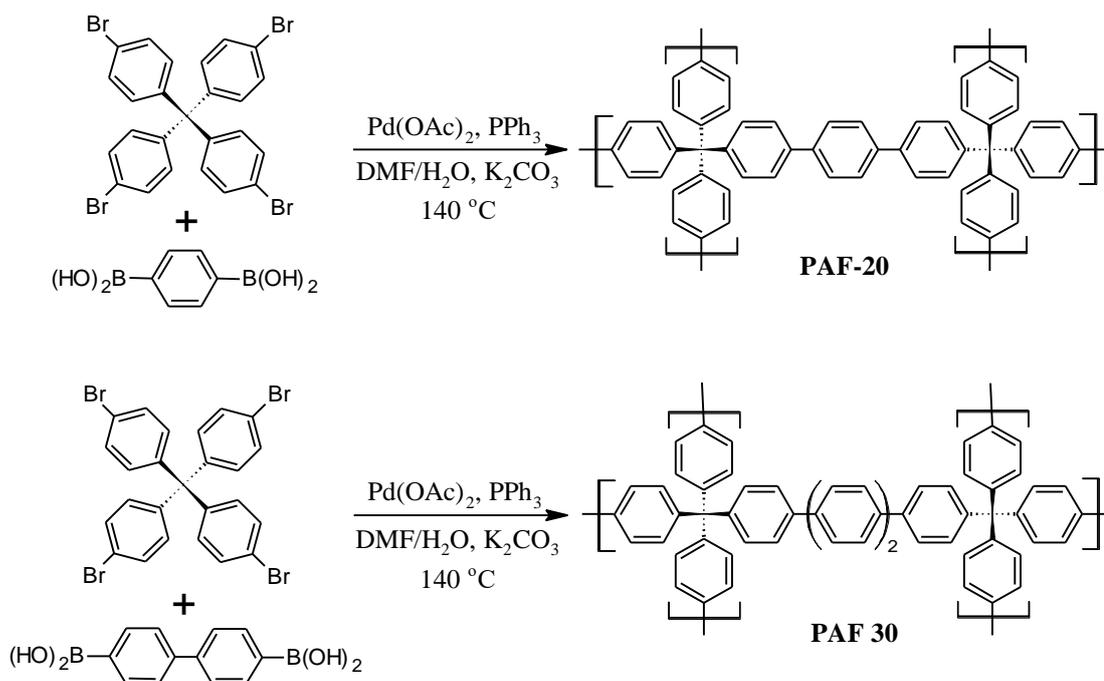
В трехгорлую колбу объёмом 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, обратным холодильником с щелочной ловушкой, капельной воронкой с обратным ходом поместили тетрафенилметан (9 г., 28.09 ммоль, 1 экв.) и прибавили по каплям бром (10 мл, 194.6 ммоль, 6.93 экв). Далее смесь оставили на 5 часов. По истечении указанного промежутка

времени к полученной смеси прибавили этанол (200 мл). Образовавшийся осадок отфильтровали и промыли водным раствором  $\text{NaHSO}_3$  ( $3 \times 80$  мл) и дистиллированной водой. Далее осадок высушили в вакууме при  $60^\circ\text{C}$ . Был получен светло-желтый порошок массой 16.3 г. Выход продукта составил 91%.



### 3.4. Синтез и модификация мезопористых ароматических каркасов

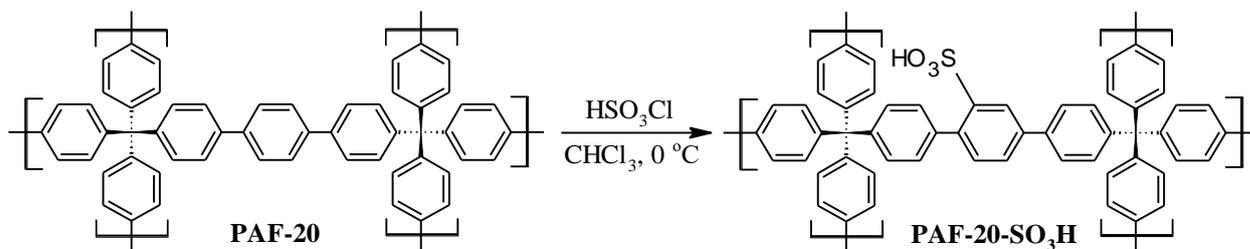
#### 3.4.1. Синтез мезопористых ароматических каркасов PAF-20 и PAF-30



В колбе объёмом 1000 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, смешали тетра-кис-[4-бромфенил]метан (10.6 г, 16.67 ммоль, 1 экв.) и 1,4-парафенилендиборную кислоту (5.53 г., 33.5 ммоль, 2 экв) в случае синтеза материала PAF-20 или 4,4'-бифенилдиборную кислоту (5.53 г., 33.5 ммоль, 2 экв) в случае синтеза материала PAF-30, и карбонат калия (19.4 г., 140 ммоль, 8.4 экв). К полученной смеси добавили диметилформамид (500 мл) и дистиллированную воду (70 мл), после чего данную суспензию дегазировали 3 раза по методу «freeze-pump-thaw». Один цикл данного метода заключается в охлаждении смеси до полной заморозки жидкости, создании в колбе пониженного давления с помощью вакуумного

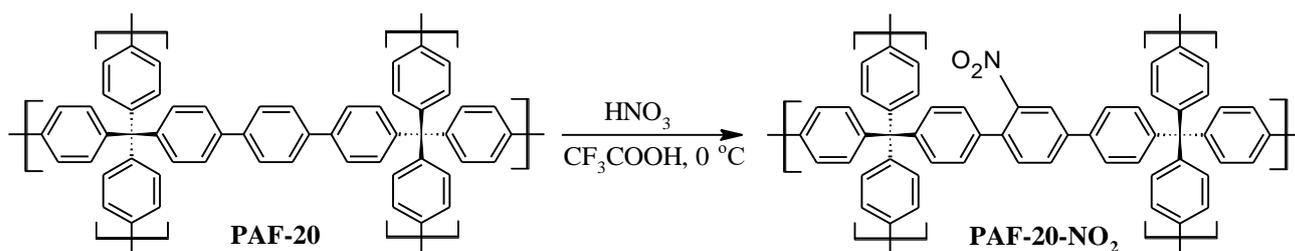
насоса, и последующего постепенного нагрева колбы при подключенном вакуумном насосе; после полного оттаивания раствора и прекращения выделения пузырьков газа колбу заполняют аргоном. По завершении данной процедуры к смеси быстро присыпали трифенилфосфин (2.4 г., 9,15 ммоль, 0,55 экв.) и ацетат палладия (II) (375 мг, 1.67 ммоль, 0,1 экв.), подсоединили предварительно продутый аргоном обратный холодильник, снабженный сверху проткнутой иглой септой. Колбу поместили в баню с силиконовым маслом, нагретым до 140 °С. Реакцию вели в течение 12 часов при интенсивном перемешивании, после чего колбу охладили до комнатной температуры, осадок отфильтровали и промыли по несколько раз водой, водным раствором смеси азотной и серной кислот, этанолом, хлороформом, диметилсульфоксидом и сушили при пониженном давлении при температуре 60-80 °С в течение 3 часов. Продукт представлял собой мелкодисперсный, лёгкий порошок серого цвета.

### 3.4.2. Синтез материала PAF-20-SO<sub>3</sub>H



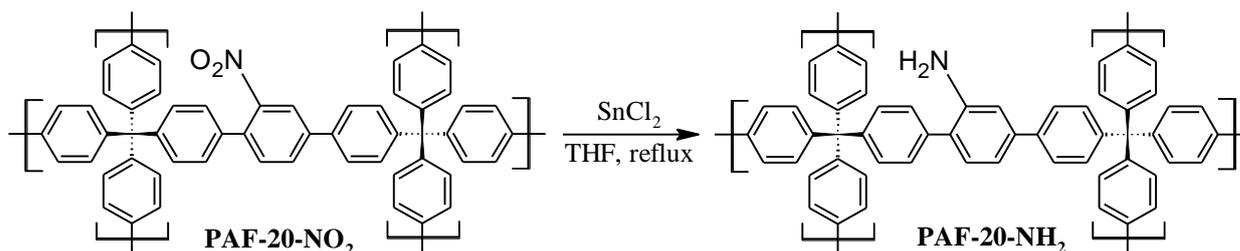
В одногорлой колбе объёмом 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, приготовили суспензию PAF-20 (2.0 г.) в хлороформе (200 мл). Смесь охлаждали до 0 °С, далее колбу снабдили капельной воронкой с обратным ходом, аккуратно прилили туда хлорсульфоновую кислоту (20 мл, 301 ммоль), после чего при интенсивном перемешивании медленно, по каплям добавляли хлорсульфоновую кислоту к суспензии PAF в хлороформе. Цвет суспензии практически сразу же изменился с серого на серо-голубой, далее на тёмно-синий. После добавления всего объёма хлорсульфоновой кислоты, полученную суспензию перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее продукты реакции вылили в смесь льда и воды. PAF-SO<sub>3</sub>H был выделен фильтрованием и промыт несколько раз водой и этанолом и высушен при пониженном давлении при температуре 60-80 °С. Был получен порошок сине-фиолетового цвета, который при стоянии на воздухе обретал светло-желтый оттенок. Содержание серы в образце по данным элементного анализа составило 8.9% масс.

### 3.4.3. Синтез материала PAF-20-NO<sub>2</sub>



В одnogорлой колбе объёмом 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, приготовили суспензию PAF-20 (1.0 г) в трихлоруксусной кислоте (50 мл). Смесь охладили до 0 °С, далее к смеси аккуратно добавили 300 мкл концентрированной азотной кислоты (20 мл, 301 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. Далее продукты реакции вылили в смесь льда и воды. Материал PAF-20-NO<sub>2</sub> был выделен фильтрованием и промыт несколько раз водой и этанолом и высушен при пониженном давлении при температуре 60-80 °С. Был получен порошок желто-оранжевого цвета. Содержание азота в материале по данным элементного анализа составило 5.1% масс.

### 3.4.4. Синтез материала PAF-20-NH<sub>2</sub>



В одnogорлой колбе объёмом 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, приготовили суспензию PAF-20-NO<sub>2</sub> (1.0 г) и хлорида олова (II) (15 г.) в ТГФ (200 мл). Смесь кипятили при перемешивании в течение 8 часов, далее охладили, добавили 10%-й водный раствор NaOH (50 мл), твёрдый продукт отделили фильтрованием. Выделенный материал PAF-20-NH<sub>2</sub> несколько раз промывали 10%-м раствором NaOH для полного удаления остатков соединений олова, далее промыли несколько раз водой и спиртом. Полученное вещество высушили при 50 °С в вакууме. Продукт представлял собой мелкодисперсный порошок светло-коричневого/оранжевого цвета. Содержание азота в материале по данным элементного анализа составило 4.8% масс.

### **3.5. Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов**

#### **3.5.1. Синтез катализаторов на основе наночастиц рутения**

Описанная ниже методика применялась для синтеза катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru с номинальным содержанием рутения в конечных материалах 5% масс.

В одnogорлой колбе объёмом 100 мл, снабженной капельной воронкой с обратным ходом, была приготовлена суспензия хлорида рутения (III) (50 мг), 1,5-циклооктадиена (5 мл) и носителя PAF (500 мг PAF-20 или PAF-30) в метаноле (30 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 4 часов. Далее к суспензии добавляли по каплям при интенсивном перемешивании охлажденный до 10 °С свежеприготовленный раствор боргидрида натрия (1 г) в смеси метанола (20 мл) и воды (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 18 часов, после чего осадок был выделен фильтрованием и промыт водой (150 мл) и этанолом (150 мл). После высушивания в вакууме при 40 °С был получен темно-серый порошок.

PAF-20-Ru: Ru – 3.86 % масс.

PAF-30-Ru: Ru – 4.73 % масс.

Для получения катализаторов ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru на основе цеолитов ZSM-12-MTEA-120 и ZSM-12-DME(EtOH)A-120 соответственно материалы носителей пропитывали хлоридом рутения из его водного раствора с последующим восстановлением металла боргидридом натрия. Для этого в одnogорлой колбе объёмом 50 мл, снабженной обратным холодильником, при перемешивании приготовили раствор хлорида рутения (III) (50 мг) в воде (30 мл). После растворения всей соли к раствору добавили цеолит ZSM-12 (500 мг) и оставили перемешиваться суспензию в течение 12 часов. Далее к ней добавили по каплям при перемешивании раствор боргидрида натрия (1 г) в воде (20 мл) для восстановления рутения. Реакционную смесь перемешивали в течение 18 часов, после чего осадок был выделен фильтрованием и промыт водой (150 мл) и этанолом (150 мл). После высушивания в вакууме при 40 °С был получен темно-серый порошок.

ZSM-12-A-Ru: Ru – 0.73 % масс.

ZSM-12-B-Ru: Ru – 0.59 % масс.

#### **3.5.2. Синтез катализаторов на основе наночастиц палладия**

Описанная ниже методика применялась для синтеза катализаторов PAF-20-Pd, PAF-20-SO<sub>3</sub>H-Pd, PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd, а также PAF-30-Pd с номинальным содержанием палладия в конечных материалах 5% масс.

В одnogорлой колбе объёмом 100 мл, снабженной капельной воронкой с обратным ходом, была приготовлена суспензия хлорида палладия (II) (17.5 мг) и носителя типа PAF

(200 мг, PAF-20, или PAF-20-SO<sub>3</sub>H, или PAF-20-NH<sub>2</sub>) в метаноле (30 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 12 часов, после чего к ней был по каплям добавлен гидрат гидразина (0.5 мл), после чего суспензия перемешивалась ещё 4 часа. Далее полученный материал был выделен фильтрованием и промыт водой (150 мл) и этанолом (150 мл). После высушивания в вакууме при 40 °С был получен темно-серый порошок.

Для получения катализатора PAF-30-Pd в одnogорлой колбе объёмом 100 мл, снабженной капельной воронкой с обратным ходом, была приготовлена суспензия ацетата палладия (II) (50 мг) и носителя PAF-30 (477 мг) в хлороформе (30 мл). Полученную суспензию перемешивали в течение 12 часов, после чего к ней добавляли по каплям при интенсивном перемешивании охлажденный до 10 °С свежеприготовленный раствор боргидрида натрия (1 г.) в смеси метанола (20 мл) и воды (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 18 часов, после чего осадок был выделен фильтрованием и промыт водой (150 мл) и этанолом (150 мл). После высушивания в вакууме при 40 °С был получен темно-серый порошок.

PAF-20-Pd: Pd – 4.7 % масс.

PAF-20-SO<sub>3</sub>H-Pd: Pd – 4.5 % масс.

PAF-30-Pd: Pd – 5.1 % масс.

PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd: Pd – 3.15 % масс.

### **3.5.3. Синтез катализатора на основе наночастиц платины PAF-30-Pt**

Описанная ниже методика применялась для синтеза катализатора PAF-30-Pt с номинальным содержанием платины в конечных материалах 5% масс.

В одnogорлой колбе объёмом 100 мл, снабженной капельной воронкой с обратным ходом, была приготовлена суспензия 1%-го водного раствора гексахлорплатиновой (IV) кислоты (5 мл, 18.84 мг Pt) и носителя PAF-30 (366 мг) в метаноле (20 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 1 часа, после чего при перемешивании к ней был по каплям при интенсивном перемешивании охлажденный до 10 °С свежеприготовленный раствор боргидрида натрия (1 г.) в смеси метанола (20 мл) и воды (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 18 часов, после чего осадок был выделен фильтрованием и промыт водой (150 мл) и этанолом (150 мл). После высушивания в вакууме при 40 °С был получен темно-серый порошок.

PAF-30-Pt: Pt – 6.0 % масс.

### **3.5.4. Синтез катализаторов на основе смешанных сульфидов никеля-вольфрама и никеля-молибдена**

Синтез катализаторов на основе смешанных сульфидов никеля-вольфрама и никеля-молибдена PAF-20-NiMoS, PAF-20-NiWS, PAF-30-NiMoS, PAF-30-NiWS проводили путём пропитки материала носителя PAF (1.5 г PAF-20 или PAF-30) комплексами состава  $[N(n-Bu)_4]_2[Ni(WS_4)_2]$  (0.94 г) или  $[N(n-Bu)_4]_2[Ni(MoS_4)_2]$  (1.71 г) из его раствора в тетрагидрофуране (100 мл) в течение 12 часов. Методики синтеза биметаллических сульфидных комплексов приведены ниже.

После смешения порошка носителя с раствором тиосоли, полученную суспензию перемешивали в течение 12 часов, далее растворитель аккуратно удаляли упариванием на роторном испарителе. Были получены мелкодисперсные порошки нанесённых никель-вольфрамовых катализаторов тёмно-оранжевого цвета и никель-молибденовых катализаторов тёмно-зелёного цвета.

#### **Синтез тиовольфрамата аммония**

В трехгорлой колбе объёмом 250 мл, оснащенной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, смешали паравольфрамат аммония (40.0 г.), гидроксид аммония (20 мл) и воду (200 мл). Через образовавшуюся суспензию пропускали ток сероводорода, генерируемый прибавлением раствора серной кислоты к сульфиду железа. Температуру реакционной смеси аккуратно увеличивали до 60 °С, по достижении которой реакцию вели ещё 6 часов. Полученный оранжевый раствор поставили в холодильник на 8 часов. Полученный в результате охлаждения раствора осадок отфильтровали, промыли изопропиловым спиртом и диэтиловым эфиром, далее высушили в вакууме при 40 °С. Продукт представлял собой оранжевые блестящие кристаллы.

#### **Синтез тиомолибдата аммония**

В трехгорлой колбе объёмом 100 мл, оснащенной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, смешали дигидрат молибдата натрия (5.0 г.), гидроксид аммония (30 мл) и воду (10 мл). Через образовавшуюся суспензию пропускали ток сероводорода, генерируемый прибавлением раствора серной кислоты к сульфиду железа. Температуру реакционной смеси аккуратно увеличивали до 60 °С, по достижении которой реакцию вели ещё 1 часа. Полученный оранжевый раствор поставили в холодильник на 8 часов. Полученный в результате охлаждения раствора осадок отфильтровали, промыли изопропиловым спиртом и диэтиловым эфиром, далее высушили в вакууме при 40 °С. Продукт представлял собой тёмно-красные блестящие кристаллы.

### **Синтез никель-тиовольфрамата и никель-тиомолибдата тетрабутиламмония**

В двухгорлой колбе объёмом 500 мл заполнили аргоном, после чего в ней растворили тиовольфрамат аммония (2.99 г, 8.6 ммоль, 2 экв) в случае вольфрамового комплекса или тиомолибдат аммония (2.34 г, 8.6 ммоль, 2 экв) в случае молибденового комплекса в смеси воды (20 мл) и ацетонитрила (30 мл). Смесь охладили до 0 °С, далее по каплям прибавили раствор, полученный смешением гексагидрата хлорида никеля (II) (1.022 г., 4.3 ммоль, 1 экв), тетрабутиламмоний бромида (10.0 г., 31.1 ммоль, 7.2 экв.) и ацетонитрила (20 мл). Выпадавший осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и высушили в вакууме при 40 °С. Были получены порошки никель-тиовольфрамата (4.8 г) и никель-тиомолибдата (4.1 г) тетрабутиламмония тёмно-коричневого и тёмно-красного цветов соответственно.

### **3.5.5. Синтез катализаторов на основе наночастиц и комплексов молибдена**

#### **Метод А**

Описанная ниже методика применялась для синтеза катализаторов PAF-20-Mo (А) и PAF-30-Mo (А) с номинальным содержанием молибдена в конечных материалах 13.8% масс.

В стальном термостатируемом автоклаве с внутренним объёмом 100 мл, снабжённым якорем магнитной мешалки, приготовили суспензию мезопористого ароматического каркаса (500 мг, PAF-20 или PAF-30) и карбонила молибдена (220 мг) в гептане (50 мл), после чего автоклав продули аргоном, герметизировали, наполнили аргоном, создав давление 3.4 атм, и подключили к термостату. Реакцию вели при перемешивании при температуре 110°C в течение 6 ч. По окончании реакции автоклав охладили, полученный продукт выделили фильтрованием и промыли несколько раз горячим гептаном. Синтезированный катализатор высушили в вакууме при 40 °С. Продукт представлял собой мелкодисперсный порошок темно-серого с голубым оттенком цвета.

PAF-20-Mo (А): Mo – 6.0 %

PAF-30-Mo (А): Mo – 3.34 %

#### **Метод Б**

Описанная ниже методика применялась для синтеза катализаторов PAF-20-Mo (Б) с номинальным содержанием молибдена в конечном материале 13.8% масс.

В одnogорлой колбе объёмом 250 мл, продутой аргоном и снабжённой якорем магнитной мешалки, приготовили суспензию мезопористого ароматического каркаса PAF-20 (1000 мг) и карбонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (440 мг), в декане (100 мл). Колбу снабдили обратным холодильником и обернули фольгой для ограничения доступа света. Реакцию проводили при кипячении в течение 6 часов. Полученный продукт выделили фильтрованием и

промыли несколько раз горячим гептаном. Синтезированный катализатор высушили в вакууме при 40 °С. Продукт представлял собой мелкодисперсный порошок темно-голубого цвета.

PAF-20-Mo (Б): Mo – 9.46 %

### **3.5.6. Синтез катализатора на основе нанесённого хлорида алюминия**

Описанная ниже методика применялась для синтеза катализатора PAF-20-AlCl<sub>3</sub> с номинальным содержанием хлорида алюминия 50%.

В односторонней колбе, продутой аргоном и снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, приготовили суспензию хлорида алюминия (1.0 г) в свежеперегнанном над натрием в токе аргона толуоле (100 мл). Смесь аккуратно при перемешивании нагрели до 75-80 °С. После растворения всей соли к полученному раствору был добавлен предварительно высушенный в вакууме порошок мезопористого ароматического каркаса PAF-20 (1.0 г.). Полученная суспензия перемешивалась 3 часа при температуре 75-80 °С, затем 10 часов при комнатной температуре. Далее растворитель был аккуратно удален при пониженном давлении на ротационном испарителе. Полученный материал PAF-20-AlCl<sub>3</sub> представлял собой мелкодисперсный порошок темно-синего цвета.

## ***3.6. Физико-химические инструментальные методы исследования материалов***

Состав и структура синтезированных в части 3.3 молекул были подтверждены с помощью метода ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C при помощи спектрометра Bruker Avance 400 (рабочие частоты 400 и 100 МГц соответственно). Все значения химических сдвигов даны по шкале δ в м.д. Растворитель указан в каждом конкретном случае.

Полученные мезопористые ароматические носители и материалы на их основе были исследованы методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрическим анализом, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии, и РФЭС-спектроскопии.

### **3.6.1. ИК-спектроскопия**

ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup> на приборе Nicolet “IR-2000” (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего

отражения при помощи приставки Multi-reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

### **3.6.2. ЯМР-спектроскопия твердого тела**

Анализ методом ЯМР-спектроскопии твёрдого тела с применением метода вращения под магическим углом (Magic Angle Spinning, MAS) при частоте вращения 10 кГц проводили на приборе Varian NMR Systems. Регистрацию спектров на ядрах  $^1\text{H}$  проводили при рабочей частоте прибора 500 МГц. Регистрацию спектров на ядрах  $^{13}\text{C}$  проводили с использованием метода переносом поляризации (Cross Polarization, CP) в импульсном режиме при рабочей частоте 125 МГц. Регистрацию спектров на ядрах  $^{27}\text{Al}$  проводили для воздушно-сухих образцов при вращении под магическим углом ( $54,7^\circ$ ) с частотой 12 кГц и использованием ротора 4 мм  $\text{ZrO}_2$ , в качестве стандарта использовали 1М водный раствор нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Для регистрации спектров использовалась одноимпульсная последовательность ( $15^\circ$ -импульс). Период повторения импульсной последовательности составлял 0.5 с. Количество повторов – 2048.

### **3.6.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия с термогравиметрическим анализом**

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрическим анализом для полученных материалов был выполнен на Дериватографе Q-1500D фирмы MOM системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия) со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в температурном интервале  $30\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

### **3.6.4. Рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ**

Рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ (РСФА) проводили на приборе Thermo ARL PERFORM'X с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

### **3.6.5. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота**

Регистрацию изотерм адсорбции/десорбции азота проводили при температуре 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы подвергались дегазации при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) 0.05 – 0.2. Объем пор и распределение

пор по размерам были определены исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВН). Суммарный объем пор был определен исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0 = 0.995$

### **3.6.6. Просвечивающая электронная микроскопия**

Анализ материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе LEO912с АВ OMEGA (увеличение от 80х до 500000х, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм). Потенциал электронного пучка составлял 100 эВ. Обработка микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ.

### **3.6.7. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения**

Анализ материалов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) проводили на приборе JEOL JEM-2100F/Cs/GIF (разрешение изображения: 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработка микрофотографий производили с помощью программы ImageJ.

### **3.6.8. Атомно-эмиссионная спектроскопия**

Количественное определение металлов 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.

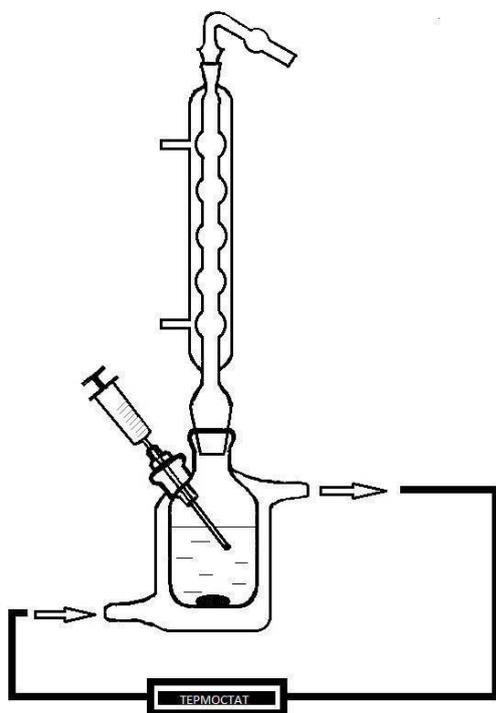
### **3.6.9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Исследования катализаторов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе VersaProbeII, ULVAC-PHI. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K $\alpha$  – излучение (1486,6 эВ) мощностью 50 Вт. Диаметр области анализа составлял 200 мкм. Анализ спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца.

В случае рутениевых катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru исследования методом 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 K $\alpha$  = 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 399.5 эВ эВ.

### 3.7. Проведение каталитических экспериментов и анализ продуктов реакции

#### 3.7.1. Кислотно-катализируемая реакция конденсации ацетона с этиленгликолем



**Рис. 39.** Прибор для проведения каталитических экспериментов с этиленгликолем и ацетоном

Эксперименты по изучению кислотно-катализируемой реакции конденсации ацетона с этиленгликолем с участием PAF-20-SO<sub>3</sub>H проводили в стеклянном реакторе с рубашкой, оснащённом обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, якорем магнитной мешалки и системой отбора проб. Контроль температуры реакции осуществляли с помощью термостата. По типичной методике в реактор помещали необходимое количество этиленгликоля и ацетона, подсоединяли к термостату, включали перемешивание и добились установления заданной температуры. Далее к смеси добавляли катализатор, после чего начинали отсчёт времени реакции. Через заданные промежутки времени производили отбор проб с помощью шприца. Анализ продуктов реакции проводили с помощью газового хроматографа КристаллЛюкс 4000m, оснащённого

пламенно-ионизационным детектором и хроматографической колонкой CPWax 52 CB (высокая полярность, нанесенная фаза – полиэтиленгликоль, длина 25 м, внутренний диаметр колонки 0.32 мм, толщина нанесенного слоя – 1.20 мкм). Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы NetChrom v. 2.1 для Windows. Условия анализа приведены в Таблица 1.

#### 3.7.2. Реакция гидрирования непредельных соединений на Pd, Ru и Pt катализаторах

Эксперименты с участием рутениевых, палладиевых и платиновых катализаторов проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. По типичной методике в пробирку-вкладыш помещали рассчитанное количество катализатора и субстрат; в реакциях с рутениевыми катализаторами в смесь добавляли воду. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до необходимого давления (1 МПа или 3 МПа) и подключали к термостату. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при заданной температуре (60 или 80 °С), после чего автоклав

охлаждали ниже комнатной температуры и разгерметизировывали. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ChromPack CP9001 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой SE-30 (низкая полярность, нанесенная фаза – полидиметилсилоксан, длина 30 м, внутренний диаметр колонки 0.25 мм, толщина нанесенного слоя – 0.25 мкм). Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы Maestro 1.4. Условия анализа приведены в Таблица 2. Активность катализаторов оценивали по приведённой ниже формуле

$$TOF = \frac{Conv * n(Sub)}{t * n(Me) * D}$$

где Conv – конверсия субстрата в продукты реакции, %; n(Sub) – количество субстрата, использованного в реакции, моль; t – время реакции, ч; n(Me) – общее количество металла, моль; D – дисперсность металла, определяющее отношение количества поверхностных атомов к количеству атомов в объеме частицы и рассчитанная по формуле

$$D = \frac{6V_A}{S_A * d_{pt}} = \frac{6V_M(Me) * k}{N_A * S_A * d_{pt}} = \frac{X}{d_{pt}}$$

где  $d_{pt}$  – средний размер частиц металла, Å;  $V_A$  – атомарный объём фазы металла;  $S_A$  – нормированная площадь посадочной площадки на поверхности частицы;  $V_M(Me)$  – молярный объём металла; k – коэффициент плотности упаковки кристаллической структуры;  $N_A$  – число Авогадро; X – коэффициент, полученный после упрощения формулы для расчёта дисперсности металла путём подстановки известных констант. X ~ 8.85 для палладия и 11.12 для платины [136].

### 3.7.3. Реакции гидрооблагораживания ароматических углеводов

Эксперименты с участием катализаторов типа PAF-Mo, PAF-NiMeS, PAF-20-AlCl<sub>3</sub> проводили в стальном автоклаве, снабженном магнитной мешалкой. По типичной методике в автоклав помещали рассчитанное количество катализатора или смеси катализаторов, магнитную мешалку, субстрат и растворитель, а также (при необходимости) серу. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 5 МПа и помещали в печь. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 380 °С в течение 5 часов, контроль температуры осуществляли с помощью термопары. После охлаждения автоклава последний разгерметизировали, продукты реакции с участием модельных субстратов анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции с ЛГКК проводили с использованием методов газо-жидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Газо-жидкостная хроматография, модельные субстраты. Анализ реакции проводили на хроматографе КристаллЛюкс 4000m, оснащённым пламенно-ионизационным детектором и хроматографической колонкой Petrocol DH (низкая полярность, нанесенная фаза – полидиметилсилоксан, длина 100 м, внутренний диаметр колонки 0.25 мм, толщина нанесенного слоя – 0.50 мкм). Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы NetChrom v. 2.1 для Windows. Условия анализа приведены в Таблица 1

Газо-жидкостная хроматография, ЛГКК. Фракционный состав жидких продуктов крекинга ЛГКК определяли с помощью метода газо-жидкостной хроматографии на приборе Хромос GX-1000, оснащённым пламенно-ионизационным детектором и хроматографической колонкой RESTEK MXT-2887 (низкая полярность, нанесенная фаза – полидиметилсилоксан, длина 10 м, внутренний диаметр колонки 0.53 мм, толщина нанесенного слоя – 2.65 мкм) по методике, являющейся аналогом метода "имитированной дистилляции" ASTM D2887 / D2887-16 [137]. Параметры проведения имитированной дистилляции представлены в Таблица 3. Фракционный состав жидких продуктов реакции определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows.

Рентгенофлуоресцентный анализ, ЛГКК. Определение концентрации серы в жидких продуктах проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан S по стандартной методике в соответствии с ГОСТ Р 51947 (ASTM D4294) [138]. Перед анализом продукты гидрооблагораживания ЛГКК дважды обрабатывали 10%-ным раствором NaOH при комнатной температуре для удаления растворенного сероводорода. Обработанные пробы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и осушали молекулярными ситами с размером пор 3 Å.

Высокоэффективная жидкостная хроматография, ЛГКК. Содержание ароматических углеводородов в дизельных фракциях определяли в соответствии со стандартом ГОСТ Р ЕН 12916-2008: Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. Анализ проводили на приборе фирмы Кнауер с рефрактометрическим детектором SmartLine 2300 по ГОСТ Р ЕН 12916-06 (ASTM 3591-06) (подвижная фаза н-гептан, аминная колонка диасфер-80- амин, температура анализа 20 °С).

**Таблица 1.** Условия ГЖХ анализа продуктов реакции на приборе ChromPack CP9001

<b>Расходы газов</b>	Газ-носитель – гелий ( $P = 150$ кПа), расход 50 мл/мин Расход газов для ПИД: водород – 60 мл/мин; воздух – 500 мл/мин	
<i>Группы субстратов</i>	<b>Ацетон, этиленгликоль</b>	<b>Нафталин, метилнафталины, бифенил</b>
<i>Температура детектора, °С</i>	250	
<i>Температура испарителя °С</i>	300	
<i>Начальная температура колонки, °С</i>	50	100
<i>Конечная температура колонки, °С</i>	230	200
<i>Скорость нагрева колонки, °С/мин</i>	50	20
<i>Время до начала нагрева, мин</i>	2	20
<i>Время после окончания нагрева, мин</i>	30	60

**Таблица 2.** Условия ГЖХ анализа продуктов реакции на приборе КристаллЛюкс 4000m

<b>Расходы газов</b>	Газ-носитель – гелий ( $P = 200$ кПа), расход 30 мл/мин; Расход газов для ПИД: водород – 15 мл/мин; кислород – 40 мл/мин			
<i>Группы субстратов</i>	<b>Стирол, метилстирол, фенилацетилен, децен, толуол</b>	<b>Октен, октин, диметилгексадиен</b>	<b>Фенол</b>	<b>Бензол</b>
<i>Температура детектора, °С</i>	250			
<i>Температура испарителя °С</i>	250			
<i>Начальная температура колонки, °С</i>	60	60	50	35
<i>Конечная температура колонки, °С</i>	220	220	220	35
<i>Скорость нагрева колонки, °С/мин</i>	10	10	5	0
<i>Время до начала нагрева, мин</i>	10	5	10	30
<i>Время после окончания нагрева, мин</i>	5	10	5	—

**Таблица 3.** Условия ГЖХ анализа продуктов реакции на приборе Хромос ГХ-1000

<b>Расходы газов</b>	Газ-носитель – гелий, расход 42 мл/мин; Расход газов для ПИД: водород – 25 мл/мин; воздух – 250 мл/мин
<i>Температура детектора, °С</i>	370
<i>Температура испарителя, °С</i>	370
<i>Начальная температура колонки, °С</i>	35
<i>Конечная температура колонки, °С</i>	340
<i>Скорость нагрева колонки, °С/мин</i>	20
<i>Время до начала нагрева, мин</i>	1
<i>Время после окончания нагрева, мин</i>	15

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Синтез пористых ароматических каркасов

Синтез пористых ароматических каркасов был осуществлён с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(4-бромфенил)метаном и *p*-фенилендиборной кислотой (материал PAF-20) или 4,4'-бифенилдиборной кислотой (материал PAF-30) (Рис. 40). Катализатор реакции получали *in situ* восстановлением ацетата палладия трифенилфосфином. Выбор данных мономеров обуславливает формирование алмазоподобной структуры в материалах PAF-20 и PAF-30. Так как количество бензольных колец в ребре элементарной ячейке материала PAF-30 больше, чем в PAF-20, то для данного материала ожидаются больший средний размер пор, но меньшие значения удельной площади поверхности.

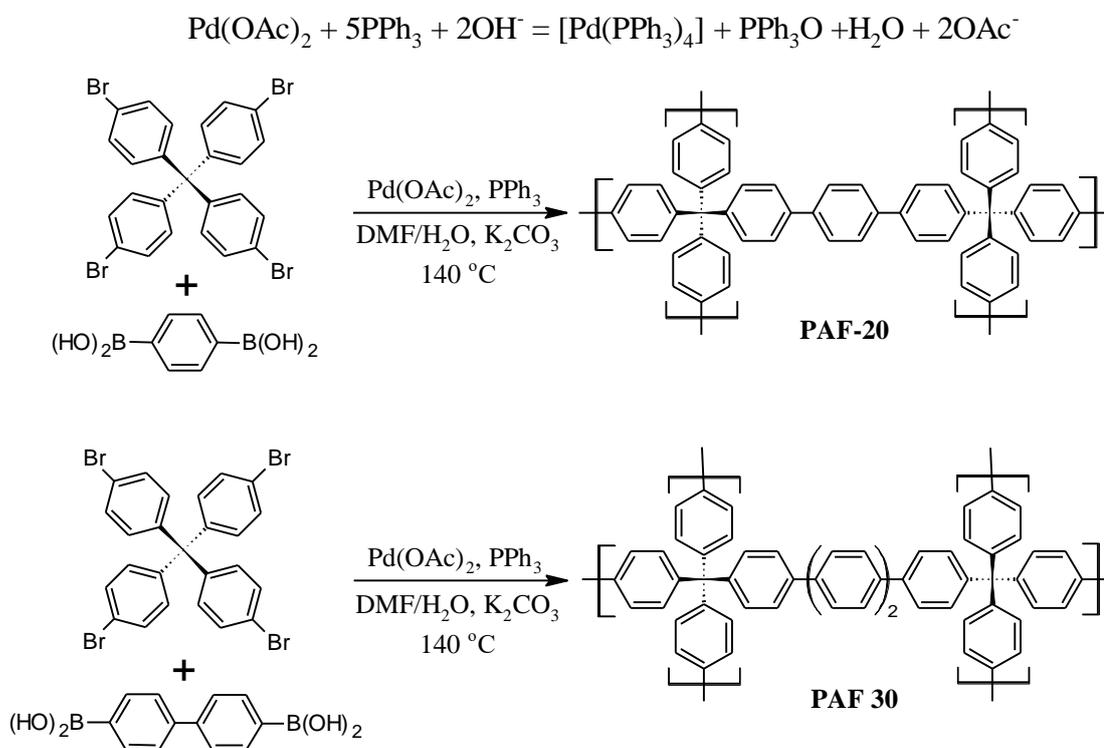
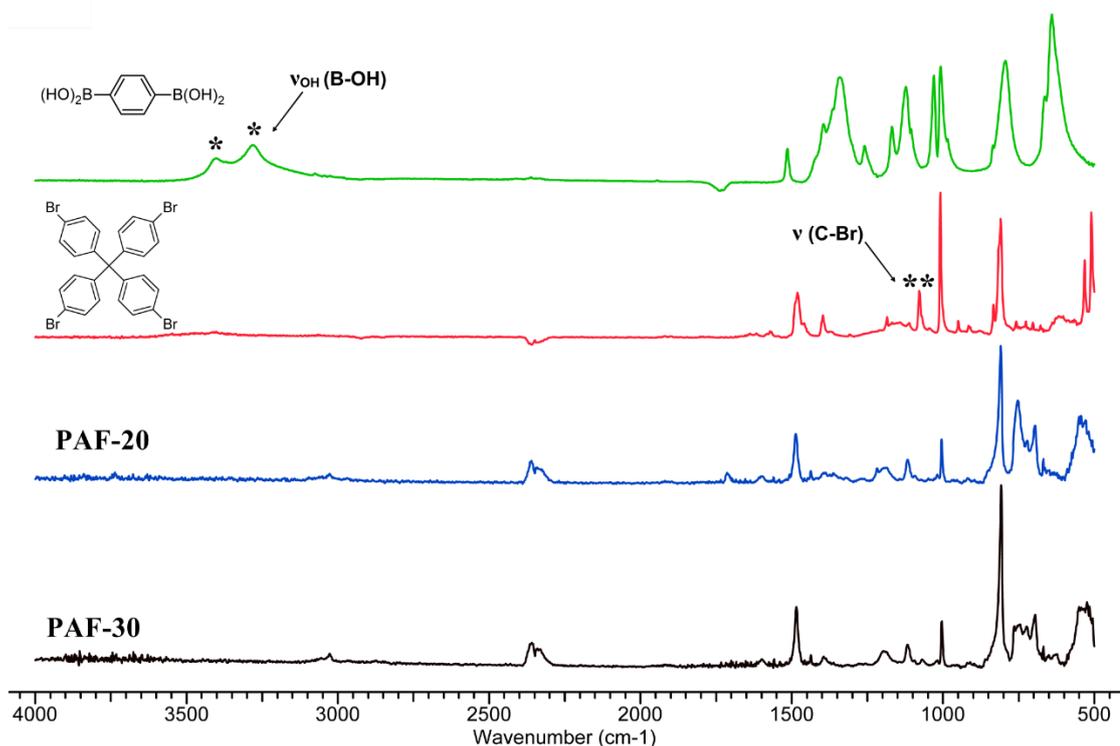


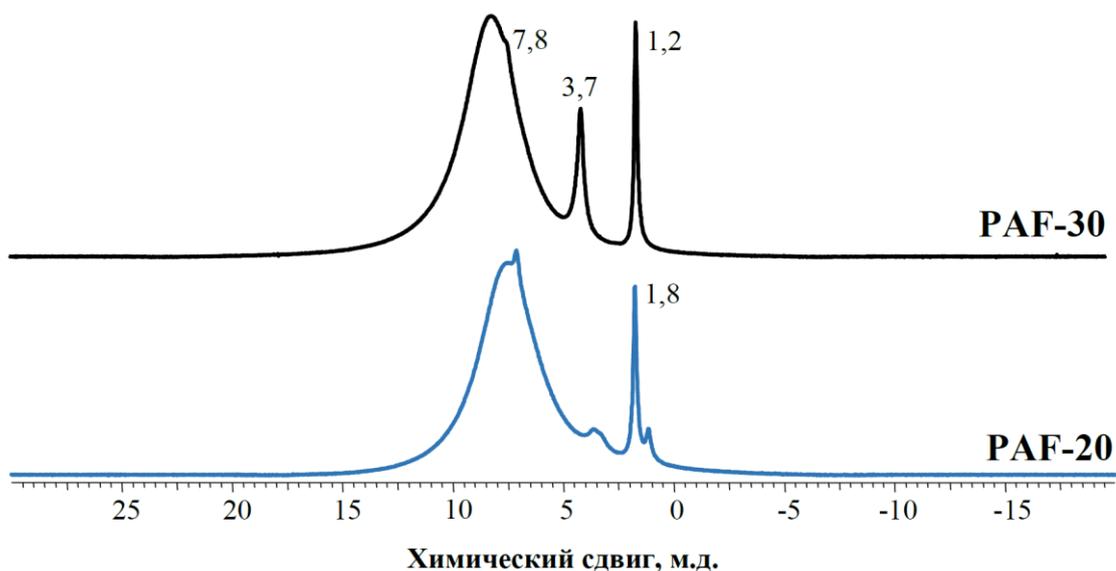
Рис. 40. Синтез пористых ароматических каркасов PAF-20, PAF-30

Полученные материалы были охарактеризованы методами твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термогравиметрического анализа с дифференциальной сканирующей калориметрией.



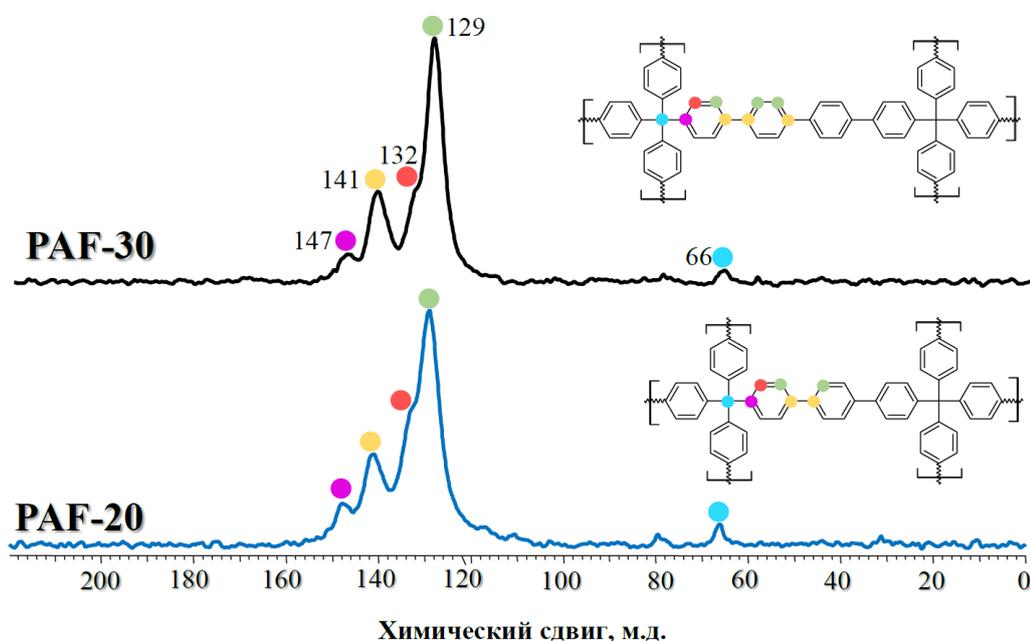
**Рис. 41.** ИК-спектры п-фенилендиборной кислоты (зеленый), тетраakis-(4-бромфенил)метана (красный), PAF-20 (синий) и PAF-30 (черный).

На Рис. 41 представлены ИК-спектры молекул-мономеров и получаемых на их основе ароматических каркасов. Спектр п-фенилендиборной кислоты содержит характерные для колебаний связей В-ОН полосы поглощения в районе  $3300\text{-}3400\text{ см}^{-1}$  (\*), спектр тетраakis-(п-бромфенил)-метана – полосу поглощения при  $1076\text{ см}^{-1}$  (\*\*), отвечающую колебаниям связей С-Вг. Данные полосы поглощения отсутствуют в спектрах материалов PAF-20 и PAF-30, что может служить подтверждением полноты протекания реакции кросс-сочетания.



**Рис. 42.**  $^1\text{H}$  MAS NMR спектры материалов PAF-20 (синий) и PAF-30 (черный)

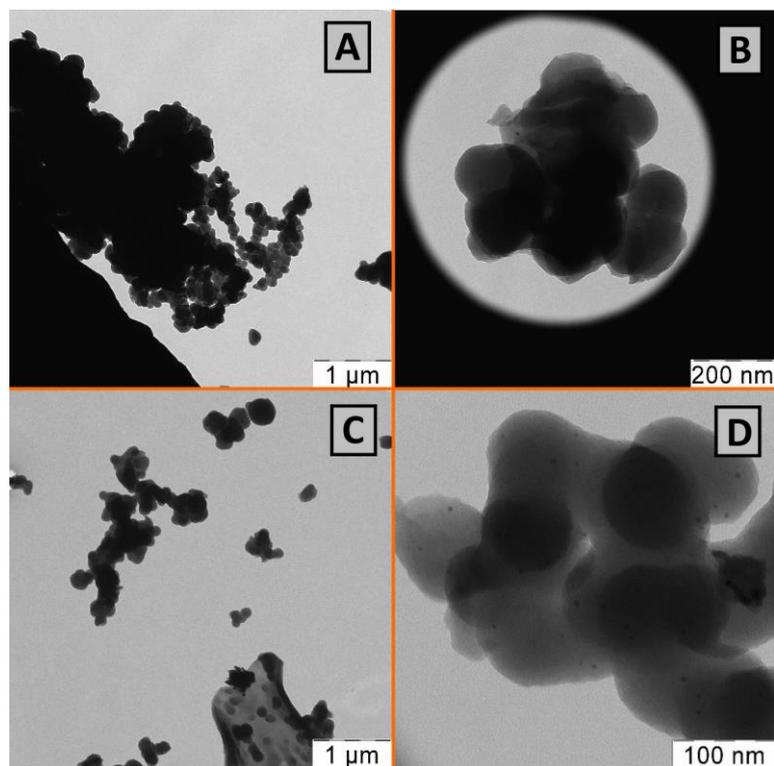
$^1\text{H}$  MAS NMR спектры материалов (Рис. 42) идентичны и содержат сигналы в области 7–8 м.д., соответствующие протонам ароматического кольца. Сигналы при 1.2 и 3.7 м.д. в случае PAF-30 и 1.8 м.д. в случае PAF-20 могут относиться к примесям адсорбированных растворителей, использованных при синтезе (этанол, тетрагидрофуран).



**Рис. 43.**  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR спектры материалов PAF-20 (синий) и PAF-30 (черный).

ЯМР спектры материалов на ядрах  $^{13}\text{C}$  с переносом поляризации (Рис. 43) схожи: присутствует характерный малоинтенсивный сигнал при 66 м.д., соответствующий атомам углерода в узловых позициях структуры, а также ряд сигналов в области 110-160 м.д., характерных для атомов углерода ароматических фрагментов. Интенсивность сигналов при 129 и 141 м.д. остаётся практически неизменной увеличении числа бензольных колец в ребрах каркаса, а интенсивность сигналов при 132 и 147 м.д. – уменьшается. Исходя из этого, можно предположить, что сигналы при 132 и 147 м.д. соответствуют атомам углерода, наиболее близко расположенным к узловому атому углерода в каркасе. Также стоит отметить меньшие относительные интенсивности сигналов от третичных атомов углерода (141 и 147 м.д.) по сравнению с сигналами от вторичных атомов углерода (129 и 132 м.д.). Это объясняется меньшим экранированием и большей поляризуемостью вторичных атомов углерода из-за их непосредственной связи с атомами водорода.

Аналогично результатам ИК-спектроскопии, в спектрах  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR синтезированных каркасов не обнаружено характерного для связи Ph-Br в тетракис-(4-бромфенил)метане сигнала при 120.0 м.д. что также подтверждает полную конверсию мономеров в продукт кросс-сочетания.



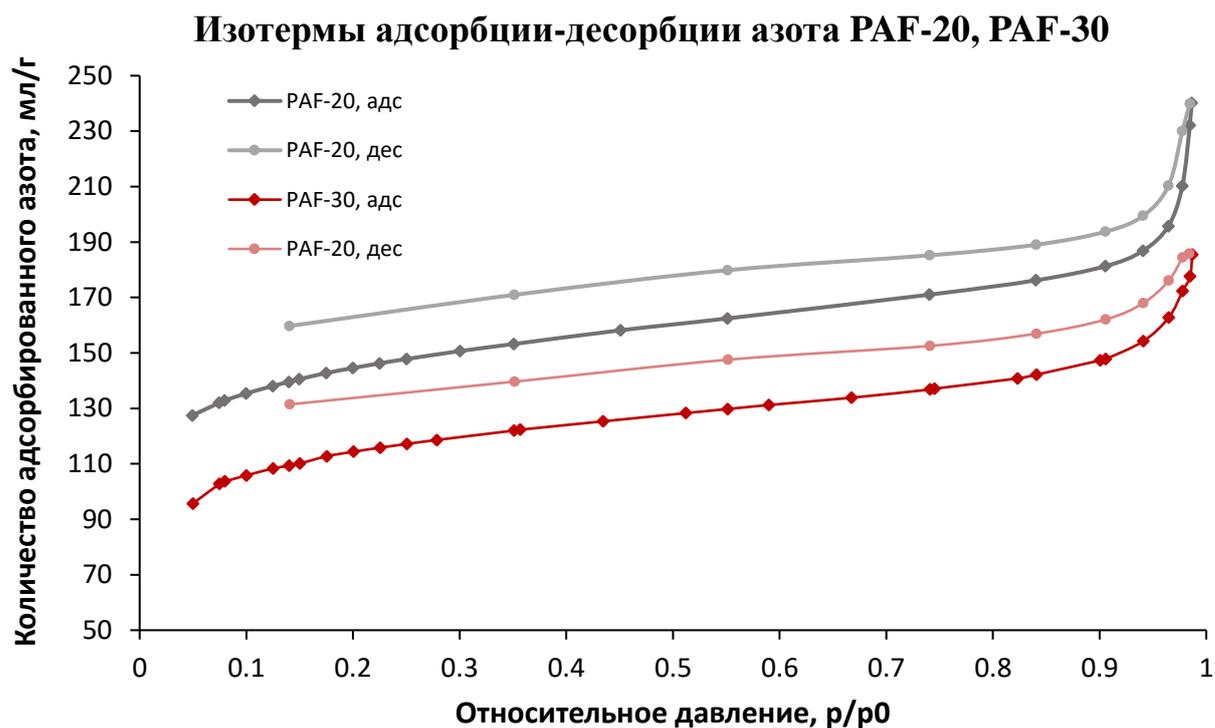
**Рис. 44.** Микрофотографии пористых ароматических каркасов PAF-20 (A, B) и PAF-30 (C, D)

Морфология частиц PAF была изучена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 44). Материалы состоят из сфер диаметром до 200 нм, хаотически сцепленных друг с другом. Подобная морфология материала связана с использованием в основе синтеза необратимой реакции Сузуки, из-за чего получаемый продукт не кристаллический. Таким образом, материал имеет аморфную природу, его структура не обладает дальним порядком. С другой стороны, сами сферы достаточно симметричны и однородны, поэтому в них материал может иметь упорядоченную алмазоподобную структуру. Кроме того, из-за хаотического объединения наносфер материала друг с другом вокруг них формируются полости и пустоты из мезо- и макропор.

Текстурные характеристики синтезированных материалов изучали с помощью метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Рис. 45). В области низких давлений ( $p/p_0 = 0 - 0.05$ ) наблюдается резкое поглощение азота образцами PAF, что свидетельствует о пористой природе полученных материалов. В области давлений  $p/p_0 0.05-0.95$  наблюдается дальнейшее поглощение материалом азота, что доказывает наличие мезопор в образцах. Мезопористая структура материалов подтверждается также наличием петли гистерезиса между изотермой адсорбции и изотермой десорбции азота. Характеристики пористой поверхности полученных материалов представлены в Таблица 4. Как ранее отмечалось, материал PAF-30, имеющий в ребре элементарной ячейки на одно бензольное кольцо больше, обладает порами большего размера и меньшей удельной площадью поверхности по сравнению с материалом PAF-20.

**Таблица 4.** Характеристики поверхности пористых ароматических каркасов

Материал	S вет., м <sup>2</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å (по модели ВЖН.)	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
PAF-20	480	40	0.36
PAF-30	380	50	0.28
PAF-20-NH <sub>2</sub>	376	79	0.30
PAF-20-SO <sub>3</sub> H	48	63	0.04



**Рис. 45.** Изотермы адсорбции-десорбции азота для материалов PAF-20, PAF-30

Диапазон температурной стабильности PAF был исследован методом термогравиметрии в атмосфере воздуха. Оба материала PAF-20, PAF-30 стабильны в широком интервале температур: разложение каркаса с выделением летучих компонентов начинается при температуре выше 400 °С. Разложение материала PAF-30 начинается раньше, что связано с меньшей прочностью структуры из-за большей длины ребра элементарной ячейки.

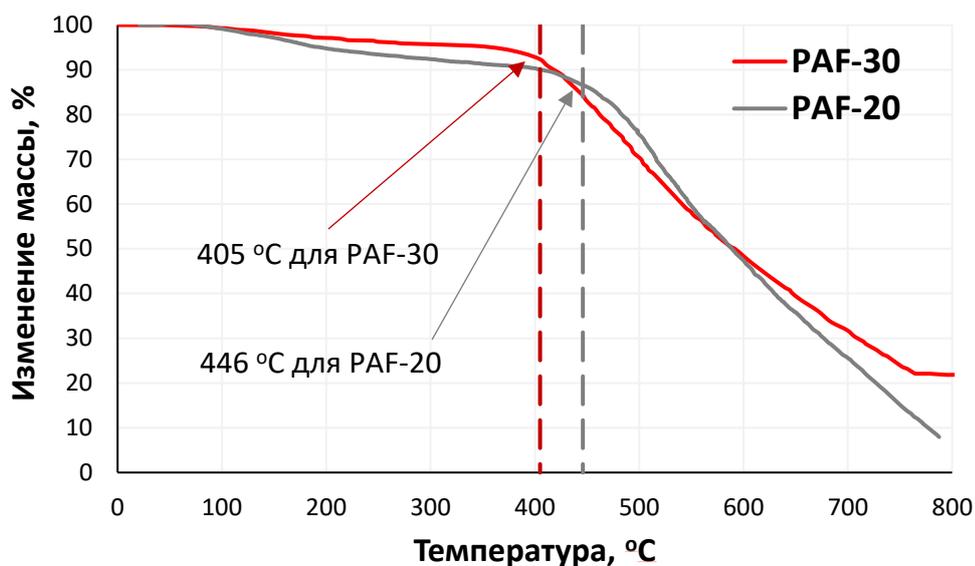


Рис. 46. Графики термогравиметрического анализа материалов PAF-20 и PAF-30

#### 4.2. Функционализация пористых ароматических каркасов

Одной из целей настоящей работы было изучение влияния химического состава поверхности пористых ароматических каркасов на свойства синтезируемых на их основе катализаторов. Для получения модифицированных функциональными группами пористых ароматических каркасов применяли подход пост-функционализации носителей PAF-20, PAF-30 с помощью различных реакций электрофильного замещения в бензольном кольце. Были синтезированы носители, содержащие амино- и сульфогруппы (Рис. 47). Наличие введённых в структуру функциональных групп подтверждали с помощью ИК-спектроскопии и CHNS-элементного анализа.

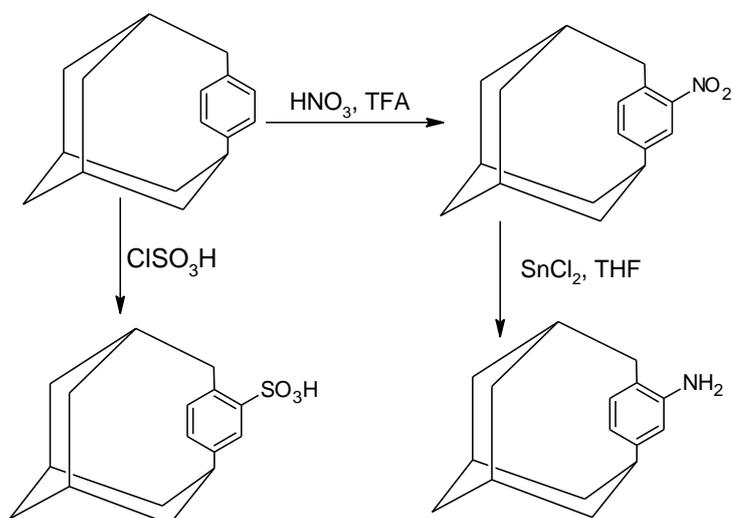
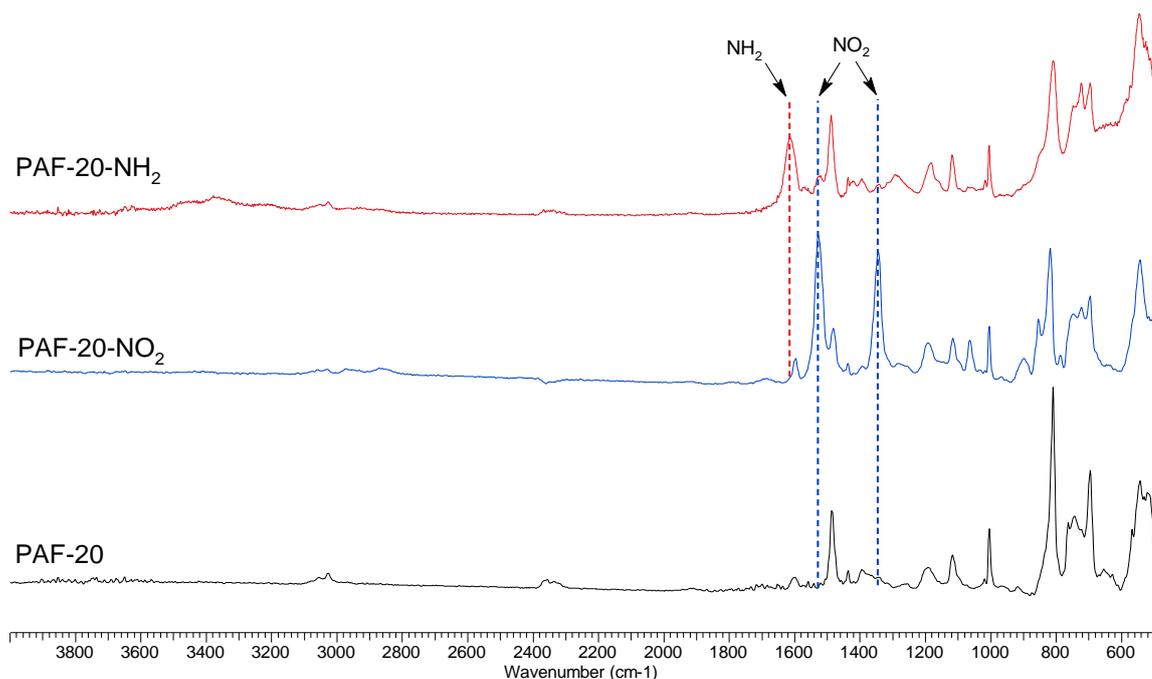
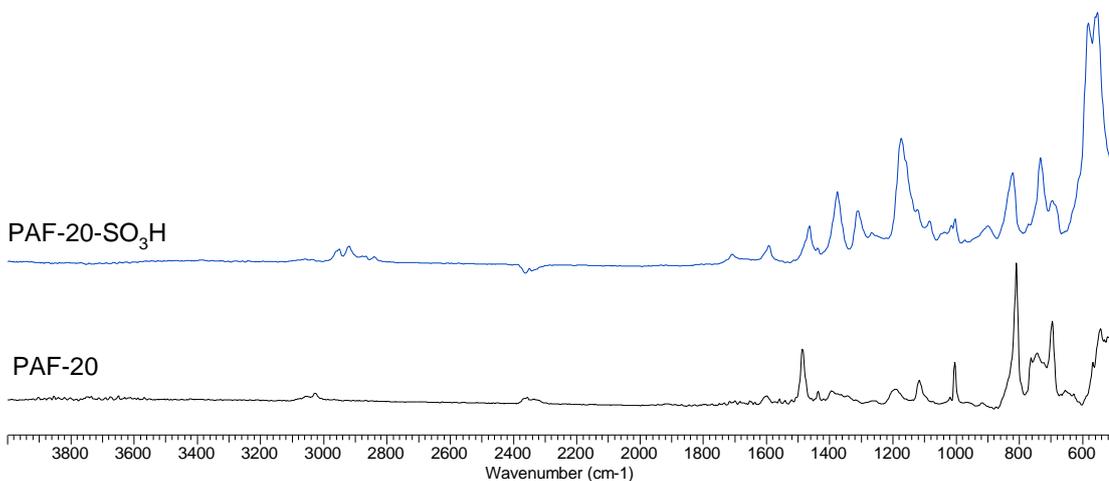


Рис. 47. Схема синтеза функционализированных ароматических каркасов



**Рис. 48.** ИК-спектры материалов PAF-20, PAF-20-NO<sub>2</sub>, PAF-20-NH<sub>2</sub>

Синтез материалов типа PAF-NH<sub>2</sub> проводили с помощью нитрования пористых ароматических каркасов дымящей азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты с последующим восстановлением нитро-групп хлоридом олова (II). Наличие в ИК-спектре материала PAF-20-NO<sub>2</sub> (Рис. 48) полос поглощения при 1527 и 1344 см<sup>-1</sup>, характерных для нитро-групп, подтверждает протекание функционализации носителя. В ИК-спектре материала PAF-20-NH<sub>2</sub> данные полосы поглощения пропадают, но возникает новая полоса поглощения с максимумом при 1616 см<sup>-1</sup>, характерная для amino-групп при ароматическом кольце, свидетельствуя о полноте протекания процесса восстановления нитро-групп. По данным элементного анализа, материал содержит 4.8 % масс. азота.



**Рис. 49.** ИК-спектры материалов PAF-20, PAF-20-SO<sub>3</sub>H

Модификация носителя сульфо-группами проходила с помощью обработки пористого ароматического каркаса хлорсульфоновой кислотой в среде хлористого хлороформа. ИК-спектр полученного материала PAF-20-SO<sub>3</sub>H содержит характерные для SO<sub>3</sub>H-группы полосы поглощения в диапазоне 1100-1200 см<sup>-1</sup> (Рис. 49). По данным элементного анализа материал содержит 8.9% масс. серы, что составляет 2.78 ммоль/г сульфо-групп.

### 4.3. Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов

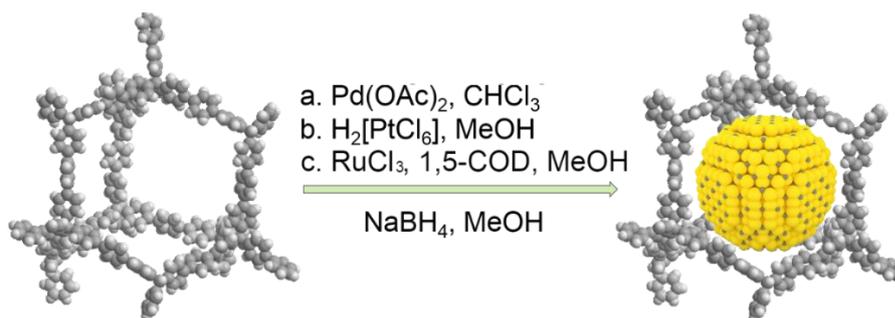
Синтезированные материалы на основе PAF были применены в синтезе катализаторов различной природы: на основе привитых на поверхность функциональных групп; на основе инкапсулированных в поры носителей наночастиц; на основе иммобилизованных комплексов и солей металлов (Таблица 5).

**Таблица 5.** Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов

<i>Катализатор</i>	<i>Источник металла</i>	<i>Содержание металла, % масс</i>	<i>Тип катализатора</i>
PAF-20-SO <sub>3</sub> H	—	S – 8.9 %	На основе функциональных групп в носителе
PAF-20-Ru	RuCl <sub>3</sub> ×xH <sub>2</sub> O	Ru – 3.86 %	Наночастицы
PAF-30-Ru	RuCl <sub>3</sub> ×xH <sub>2</sub> O	Ru – 4.73%	Наночастицы
PAF-20-Pd	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Pd – 4.7 %	Наночастицы
PAF-30-Pd	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Pd – 5.1 %	Наночастицы
PAF-30-Pt	H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	Pt – 6.0 %	Наночастицы
PAF-20-NH <sub>2</sub> -Pd	PdCl <sub>2</sub>	Pd – 3.15 %	Наночастицы
PAF-20-SO <sub>3</sub> H-Pd	PdCl <sub>2</sub>	Pd – 4.5 %	Наночастицы
PAF-20-Mo (A)	Mo(CO) <sub>6</sub>	Mo – 6.0 %	Наночастицы + кластеры
PAF-20-Mo (Б)	Mo(CO) <sub>6</sub>	Mo – 9.46 %	Наночастицы + кластеры
PAF-30-Mo (A)	Mo(CO) <sub>6</sub>	Mo – 3.34 %	Наночастицы + кластеры
PAF-20-AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> ≈ 50 %	Комплекс с материалом носителя
PAF-20-NiWS	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ni(WS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	W – 15% масс.,	Наночастицы
PAF-30-NiWS	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ni(WS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Ni/W = ½ (мольн.)	Наночастицы
PAF-20-NiMoS	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ni(MoS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Mo – 15% масс.,	Наночастицы
PAF-30-NiMoS	[N(n-Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Ni(MoS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Ni/Mo = ½ (мольн.)	Наночастицы

### 4.3.1. Катализаторы на основе иммобилизованных наночастиц металлов

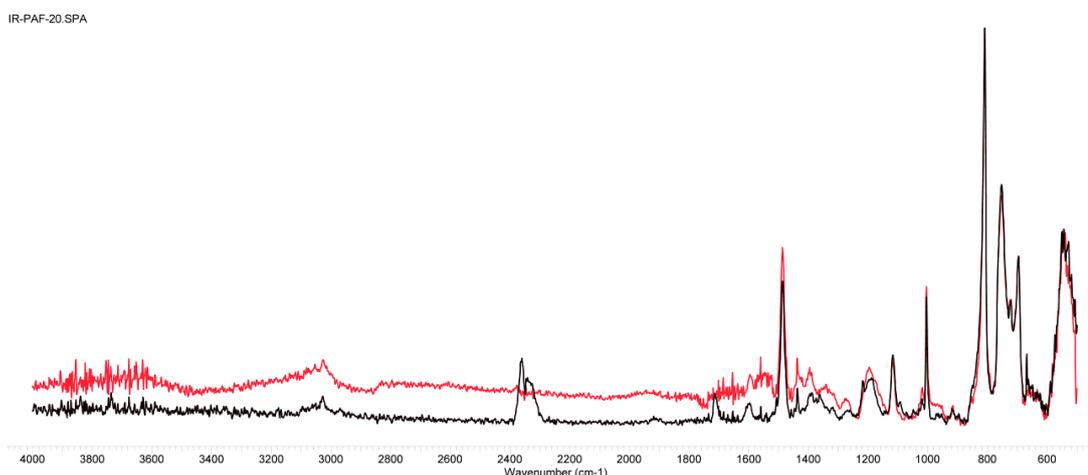
Инкапсуляцию наночастиц металлов внутрь пор пористых ароматических каркасов производили пропиткой материала носителя солью или комплексом соответствующего металла с последующим его восстановлением до металлической формы. В случае рутениевых катализаторов источником был металл хлорид рутения (III) в присутствии циклооктадиена-1,5, палладиевых катализаторов – ацетат или хлорид палладия, платины – гексахлороплатиновая (IV) кислота.



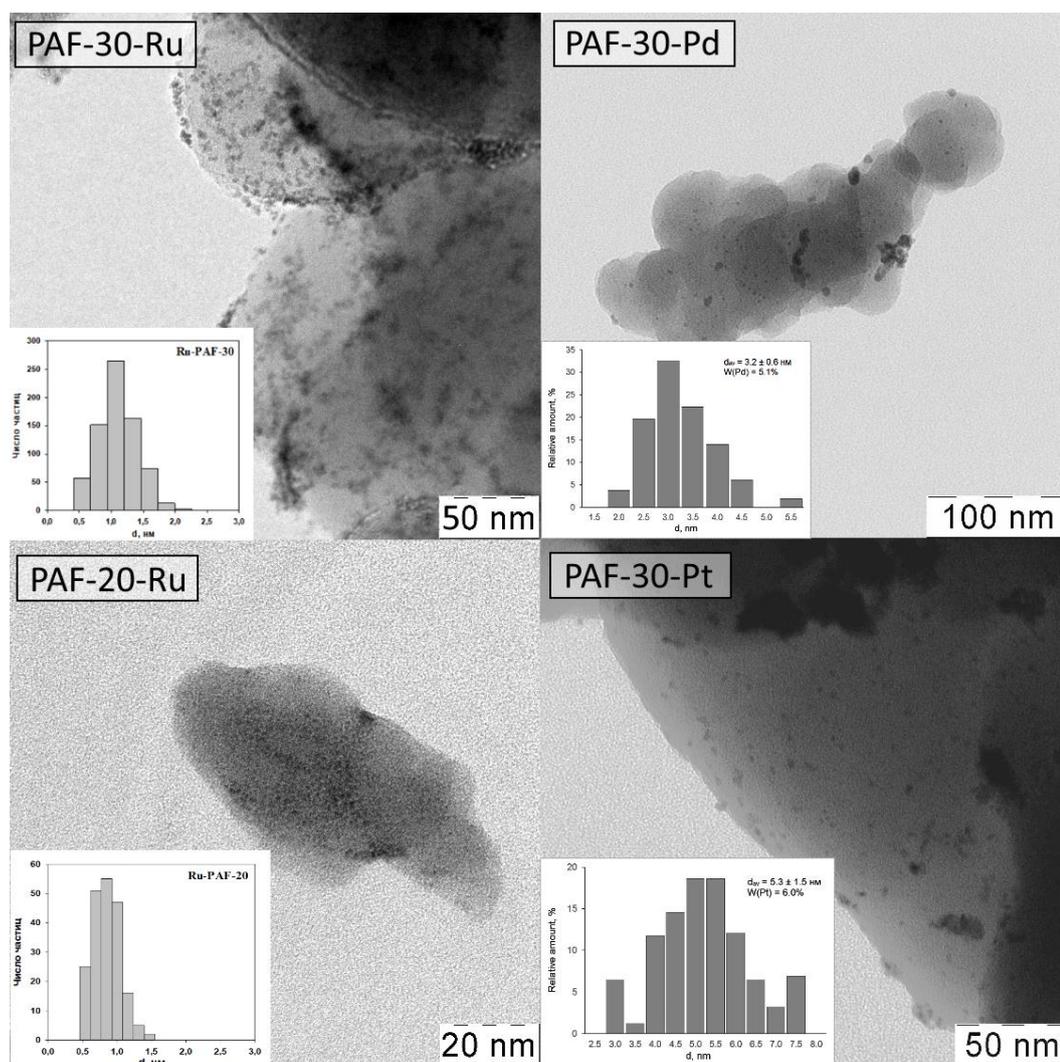
**Рис. 50.** Внедрение наночастиц металлов в поры ароматических каркасов

Полученные катализаторы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС).

Согласно данным ИК-спектроскопии на примере катализатора PAF-20-Ru, введение наночастиц в поры материала не приводит к существенному изменению интенсивностей и значений частот характеристических колебаний каркаса (Рис. 51). Сигналов, характерных для 1,5-циклооктадиена не обнаружено.



**Рис. 51.** ИК-спектры каркаса PAF-20 (черный) и катализатора на его основе PAF-20-Ru



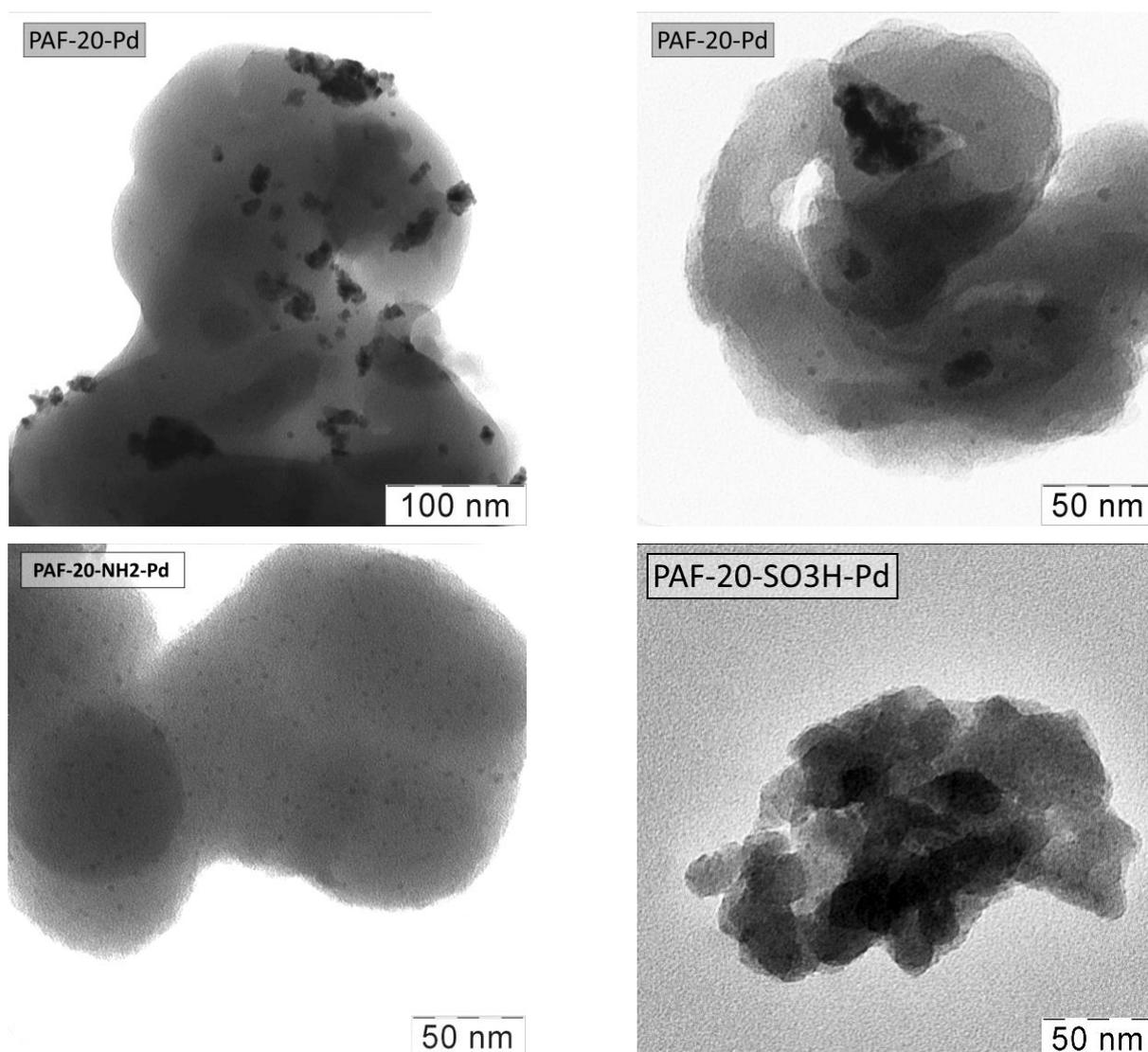
**Рис. 52.** Микрофотографии катализаторов, содержащих наночастицы металлов

По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер частиц коррелирует с средним диаметром пор в материале и составляет 0.9 нм в материале PAF-20-Ru, 1.3 нм – в PAF-30-Ru, 3.2 нм – в PAF-30-Pd и 5.3 нм – в PAF-30-Pt. Металл присутствует в носителе в виде наночастиц и в меньшей степени в виде агломератов. Также на примере рутениевых катализаторов наблюдается четкая корреляция между длиной ребер/объемом ячейки ароматического каркаса и средним размером инкапсулированных наночастиц рутения. Роль пористого ароматического каркаса, таким образом, заключается в фиксации размеров и ограничении дальнейшего роста наночастиц.

При этом средний размер частиц в полученных катализаторах увеличивается в ряду Ru < Pd < Pt. Кроме того, для платиновых катализаторов наблюдается наибольшее образование агломератов на поверхности носителя. Это может быть объяснено с позиций диффузии источника металла в пористых ароматических каркасах: рутений способен при восстановлении образовывать комплексы с 1,5-циклооктадиеном [139] и ароматическими соединениями [140], что облегчает его диффузию внутрь носителя. Ацетат палладия в хлороформе присутствует в

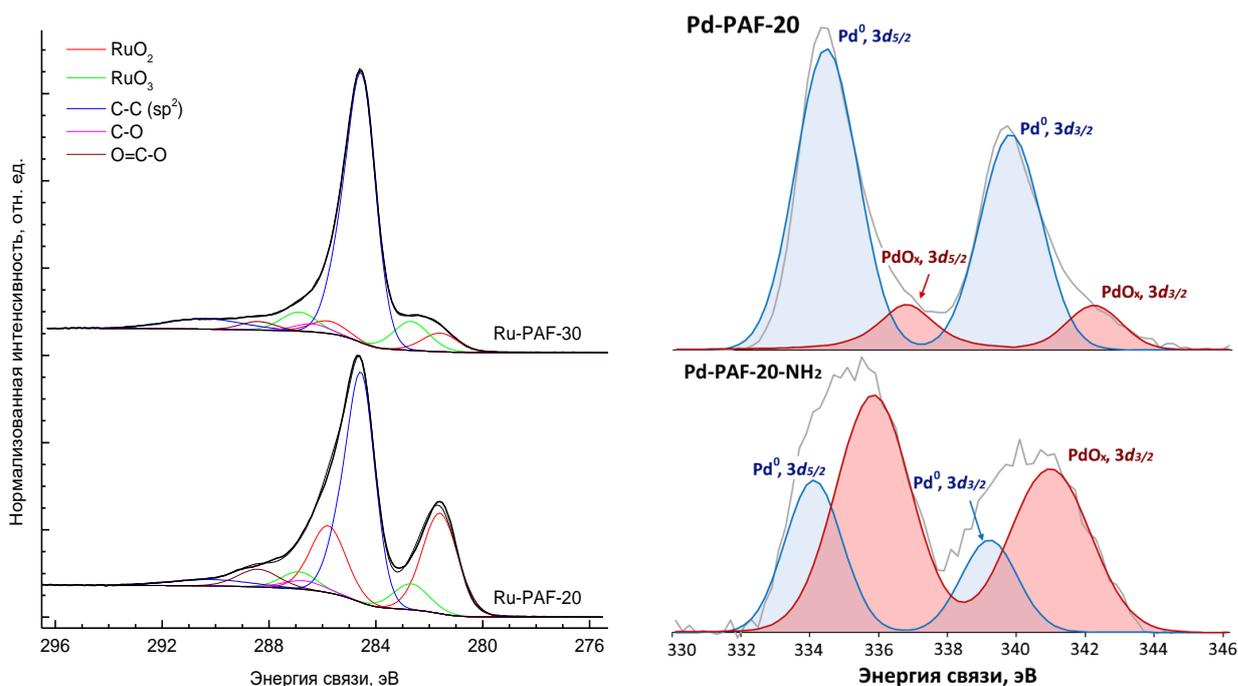
виде незаряженных димеров состава  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_2$  [141], а платина – в виде аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Из-за большого размера и анионной природы диффузия аниона гексахлорплатиновой (IV) кислоты внутрь пор носителя затруднена, из-за чего происходит преимущественное заполнение пустот наибольшего диаметра в пористых ароматических носителях.

Палладиевые катализаторы, полученные на основе материалов PAF-20-NH<sub>2</sub> и PAF-20-SO<sub>3</sub>H, характеризуются более равномерным распределением частиц по объёму носителя (Рис. 53). Предполагается, что палладий образует комплекс с амино-группами [142], что способствует равномерному распределению металла и, как следствие, большей дисперсности получаемых наночастиц [143]. Для немодифицированного носителя PAF-20 наблюдается образование большого количества кластеров металла на поверхности носителя, превышающего даже количество кластеров в катализаторах PAF-30-Pt и PAF-30-Pd. Таким образом, для более равномерного распределения ионов по материалу носителя рекомендуется использовать модифицированные функциональными группами носители.



**Рис. 53.** Микрофотографии катализаторов PAF-20-Pd и PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd

Как и в случае модифицированных носителей, так и в случае немодифицированных носителей независимо от размера пор наночастицы в порах PAF покрыты оксидной оболочкой. Так, по результатам РФЭС в катализаторах PAF-20-Ru и PAF-30-Ru металл присутствует преимущественно в форме оксидов  $\text{RuO}_2$  и  $\text{RuO}_3$ , либо  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Отсутствие  $\text{Ru}^0$  в рутениевых катализаторах объясняется высокой дисперсностью частиц, благодаря которой практически все атомы в наночастицах находятся на поверхности. В случае палладиевых катализаторов PAF-20-Pd и PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd палладий присутствует в виде восстановленного металла  $\text{Pd}^0$  и оксидных фаз  $\text{PdO}_x$ . Стоит отметить, что для металлического палладия  $\text{Pd}^0$  энергии связи электрона совпадают для материалов PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd и PAF-20-Pd, в то время как для оксидных фаз  $\text{PdO}_x$  они различаются на 1 эВ. Данный факт свидетельствует в пользу взаимодействия амино-групп с наночастицами палладия: будучи донором электронной пары, амино-группы повышают электронную плотность на поверхности наночастиц, из-за чего энергия связи электронов уменьшается [144].



**Рис. 54.** Спектры РФЭС катализаторов PAF-30-Ru, PAF-20-Ru, PAF-20-Pd и PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd

#### 4.3.2. Катализатор PAF-20-AlCl<sub>3</sub>

Синтез катализатора PAF-20-AlCl<sub>3</sub> проводили пропиткой материала PAF хлоридом алюминия из его раствора в толуоле и дальнейшем удалении растворителя при пониженном давлении. Синтез основан на возможности образования комплексов между кислотами Льюиса и ароматическими соединениями: взаимодействие хлорида алюминия с ароматическими

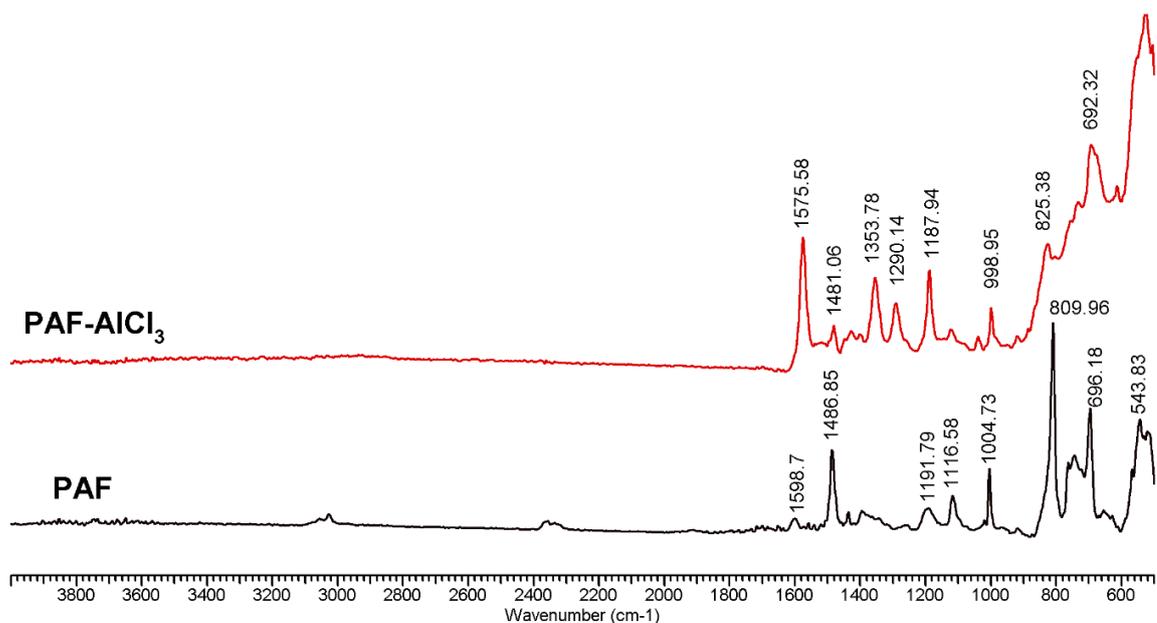


Рис. 55. ИК-спектр материала PAF-20-AlCl<sub>3</sub>

соединениями было описано на примере некоторых ароматических субстратов (бензола, антрацена, фенантрена и т.д.), а также некоторых полимерных материалов [145–147]. При взаимодействии ароматических соединений с хлоридом алюминия происходит координация последнего по ароматическому кольцу с образованием комплекса с переносом заряда типа  $\text{PhH}^{\sigma+} \cdots (\text{AlCl}_3)^{\sigma-}$ .

Аналогично материалу PAF-20-SO<sub>3</sub>H, PAF-20-AlCl<sub>3</sub> обладал тёмно-синей окраской, возникающей при введении в носитель электронакцепторных групп. Кроме того, ИК-спектр материала PAF-20-AlCl<sub>3</sub> содержал полосу поглощения при 1576 см<sup>-1</sup>, возникающую при взаимодействии кислот Льюиса с полимерными ароматическими носителями [145]. В спектре ЯМР на ядрах <sup>27</sup>Al катализатора PAF-20-AlCl<sub>3</sub> присутствуют сигналы, характерные для анионных частиц состава [Al<sub>x</sub>Cl<sub>3x+1</sub>], где алюминий имеет тетраэдрическое окружение, например, [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>, [AlCl<sub>x</sub>(OH)<sub>4-x</sub>]<sup>-</sup> [148–150]. Таким образом, подтверждается наличие взаимодействия между хлоридом алюминия и бензольными кольцами носителя.

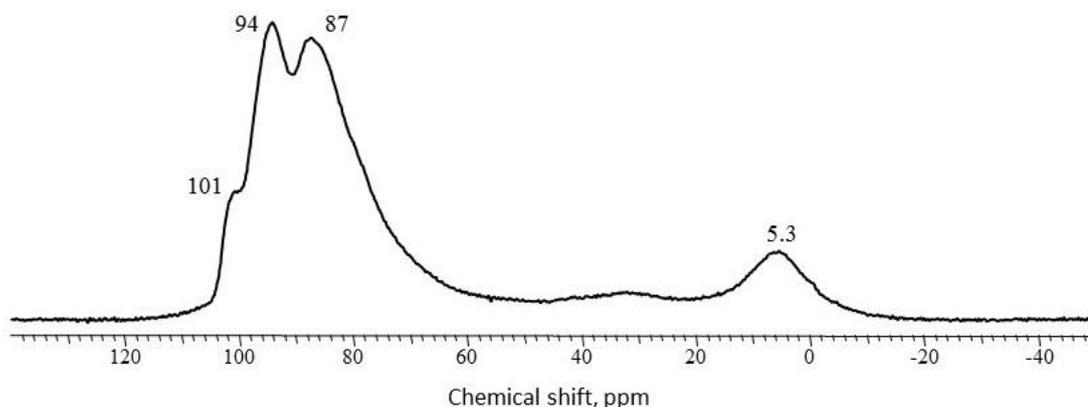


Рис. 56. ЯМР спектр на ядрах <sup>27</sup>Al материала PAF-20-AlCl<sub>3</sub>

### 4.3.3. Катализаторы смешанной природы на основе карбонила молибдена

Получение катализаторов PAF-20-Mo и PAF-30-Mo проводили пропиткой пористых ароматических каркасов карбонилем молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в его растворе в *n*-алканах. Карбонил молибдена способен образовывать комплексы с ароматическими углеводородами [151–153]. Это может способствовать равномерному распределению молибдена по объему носителя.

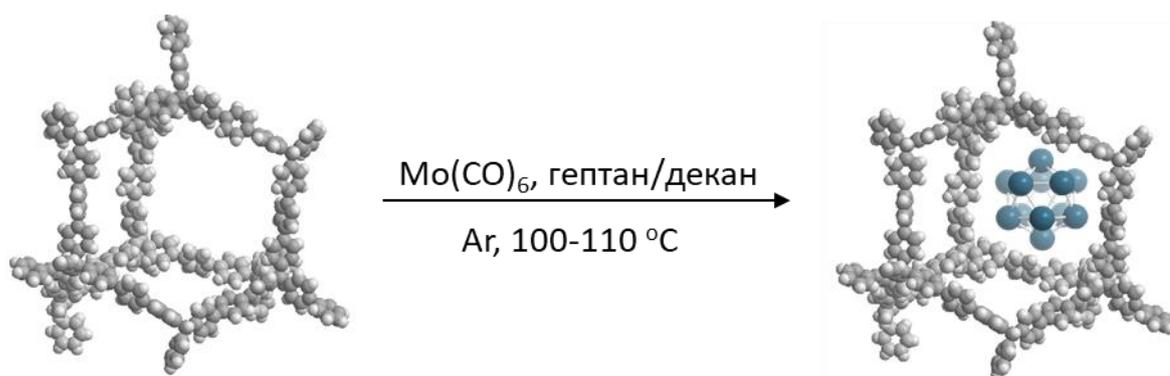
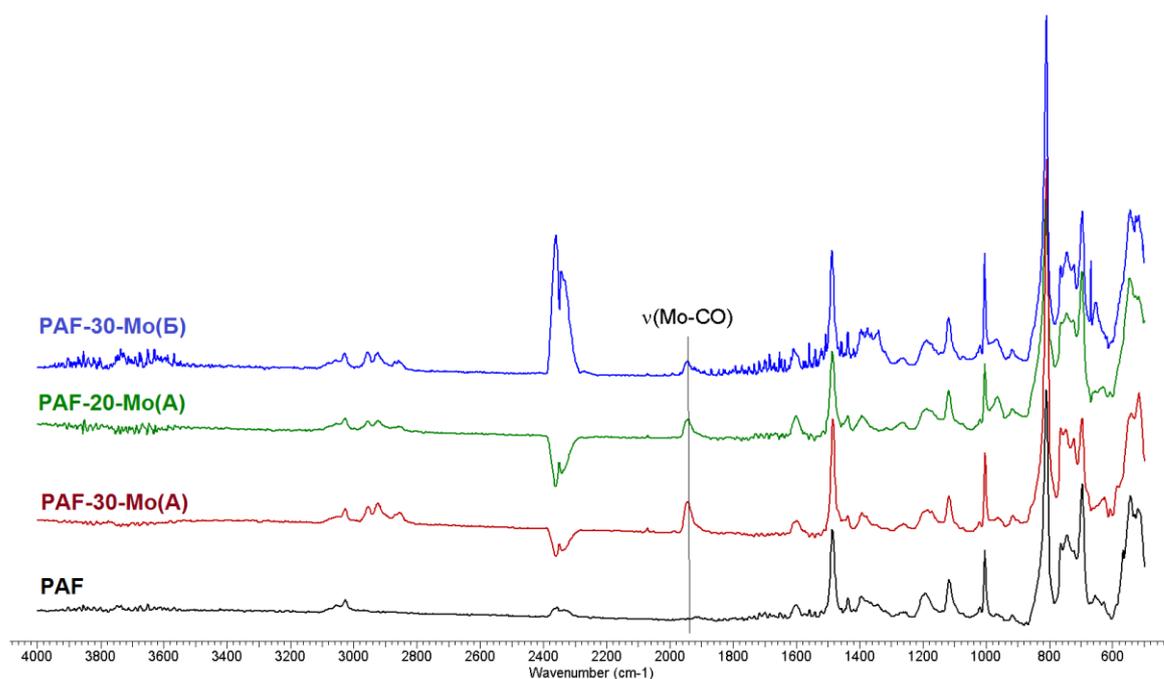


Рис. 57. Нанесение карбонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в поры PAF

Нанесение карбонила молибдена проводилось двумя методами. Первый метод включал нанесение карбонила молибдена из его раствора в *n*-гептане в атмосфере аргона при 3.4 атм и 110 °C в стальном термостатируемом автоклаве в течение 6 часов. Повышенное давление и инертная среда необходимы для предотвращения разложения карбонила молибдена. Полученные катализаторы назвали PAF-20-Mo(A) и PAF-30-Mo(A). Вторым методом основывался на кипячении суспензии PAF и карбонила молибдена в декане в атмосфере аргона без доступа света. Полученный продукт назвали PAF-20-Mo(B). Катализаторы были исследованы методами ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В основе обоих методов лежит процесс термоиндуцируемой диссоциации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с генерированием активной частицы  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ , способной к образованию структур с типичным строением  $\text{Ar-Mo}(\text{CO})_3$ . Однако в условиях ограниченного объема внутри пор носителя также возможно формирование кластерных структур типа  $\text{Mo}_n(\text{CO})_m$  и, в конечном итоге, получение наночастиц металла [154].

Для установления формы молибдена в полученных катализаторах материалы были исследованы методами ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. В ИК-спектрах полученных катализаторов (Рис. 58) присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильных соединений молибдена. Наблюдается смещение максимума характеристической полосы поглощения связи  $\text{Mo-CO}$  с  $2002 \text{ cm}^{-1}$  для “чистого” карбонила

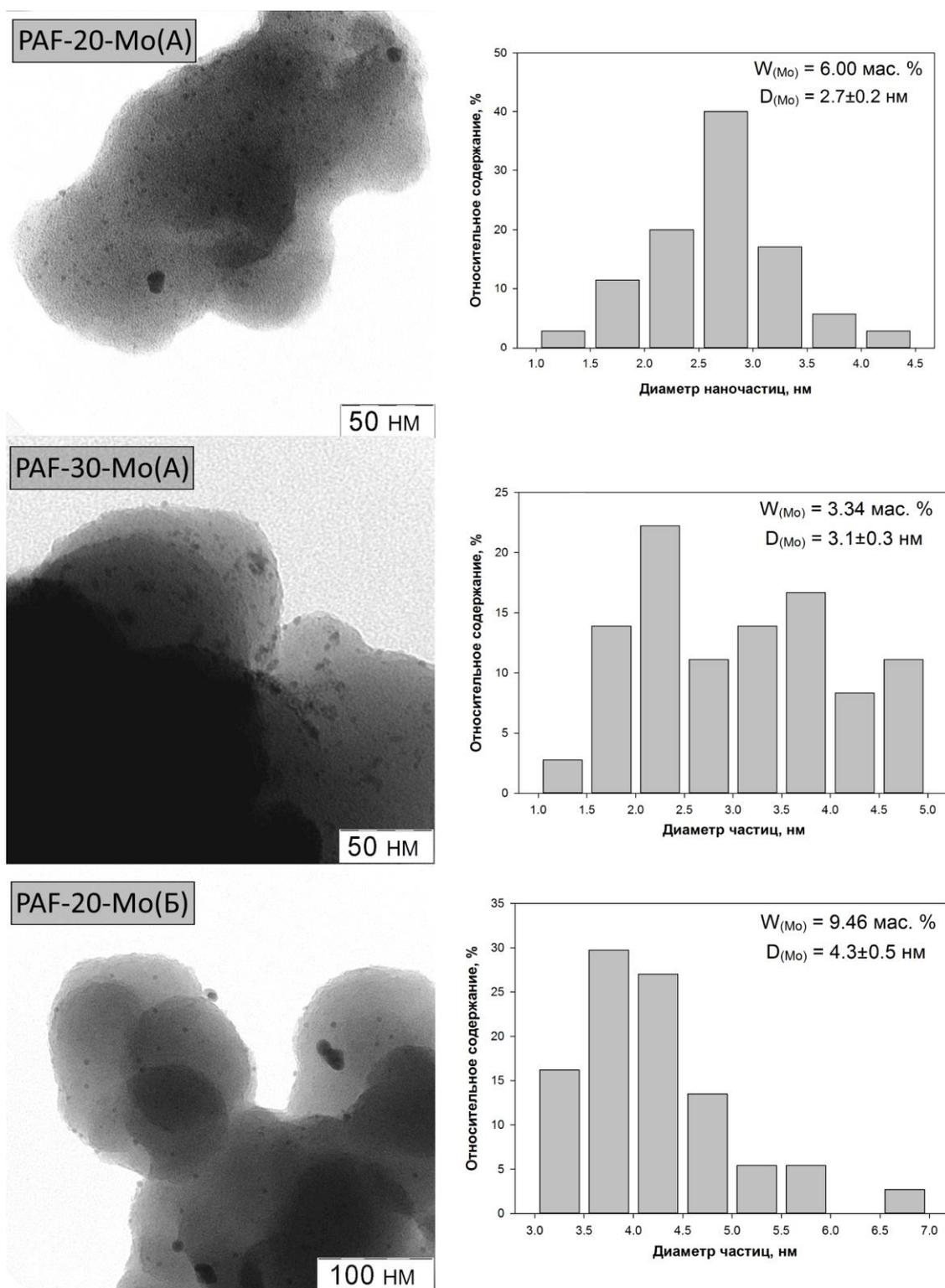


**Рис. 58.** ИК-спектры катализаторов на основе карбонила молибдена в порах PAF

молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [155] до  $1944 \text{ cm}^{-1}$ , что может свидетельствовать об изменении лигандного окружения металла с более активного  $\pi$ -донора, молекулы монооксида углерода CO, на менее активный донор  $\pi$ -электронов, такой как ароматическое кольцо материала PAF.

На микрофотографиях катализаторов (Рис. 59) отчетливо видны наночастицы молибдена в порах носителя. Для материалов, синтезированных по методу А, характерно образование наночастиц со средними диаметрами 2.7 и 3.1 нм, тогда как частицы металла в катализаторе PAF-20-Mo(B) обладают средним размером 4.3 нм. Меньший размер наночастиц для материалов PAF-20-Mo(A) и PAF-30-Mo(B) может быть объяснен меньшей диссоциацией  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  при повышенных давлениях. Следует также отметить, что средний размер наночастиц молибдена для катализатора PAF-20-Mo(A) меньше, чем для катализатора PAF-30-Mo(A), что является следствием ограничения роста наночастиц материалом носителя, аналогично рутениевым катализаторам PAF-20-Ru и PAF-30-Ru.

Наличие в ИК-спектрах полосы поглощения при  $1944 \text{ cm}^{-1}$ , характерной для комплексов молибдена с ароматическими соединениями, и наличие на микрофотографиях наночастиц металлов позволяет сделать вывод о смешанной природе металла в полученных катализаторах: молибден присутствует в порах ароматических каркасов в виде карбонильных комплексов, кластеров и наночастиц.



**Рис. 59.** Микрофотографии и распределение частиц по размерам для катализаторов PAF-20-Mo(A), PAF-30-Mo(A), PAF-20-Mo(B)

#### 4.3.4. Катализаторы на основе синтезируемых *in situ* в порах PAF наночастиц сульфидов Ni-Mo и Ni-W

Последний тип катализаторов, рассматриваемых в данной работе – наночастицы сульфидов никеля-молибдена и никеля-вольфрама, получаемых разложением тиосолей состава  $[N(n-Bu)_4]_2[Ni(MeS_4)_2]$  ( $Me = Mo, W$ ). Используемый подход предполагает формирование наночастиц активной фазы непосредственно в ходе реакции гидрооблагораживания углеводородного сырья в порах материала носителя (Рис. 60). При этом каталитическая система «подстраивается» под химический потенциал среды: в случае возникновения стерических затруднений при подходе молекул субстрата к поверхности наночастиц активной фазы, последняя частично разрушает структуру углеродного носителя, устраняя данные затруднения.

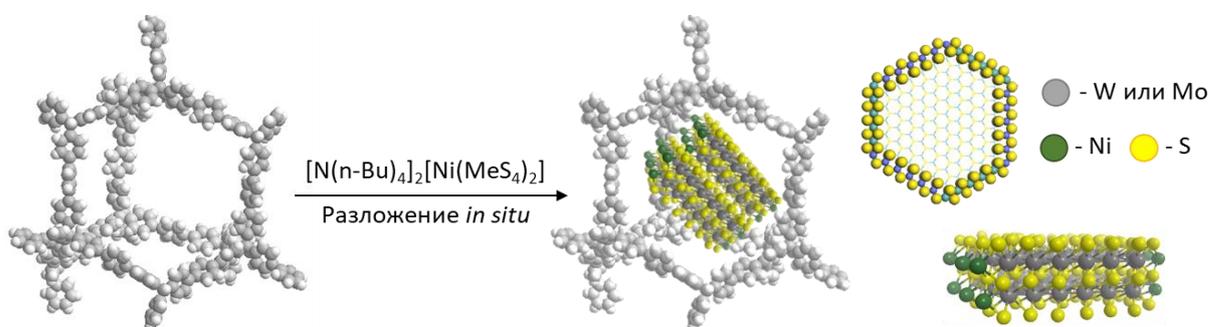


Рис. 60. Получение NiMeS катализаторов в порах PAF

Тиосоли состава  $[N(n-Bu)_4]_2[Ni(MeS_4)_2]$  ( $Me = Mo, W$ ) получали из тиомолибдата или тиовольфрамата аммония и хлорида никеля с последующей заменой катиона на тетрабутиламмоний согласно приведённым в литературе методикам синтеза [156]. Метод иммобилизации тиосолей в поры PAF включает пропитку материала носителя раствором соли в тетрагидрофуране и последующее удаление растворителя при пониженном давлении. В результате нанесения получают мелкодисперсные гомогенные порошки прекурсоров катализаторов (Рис. 61)

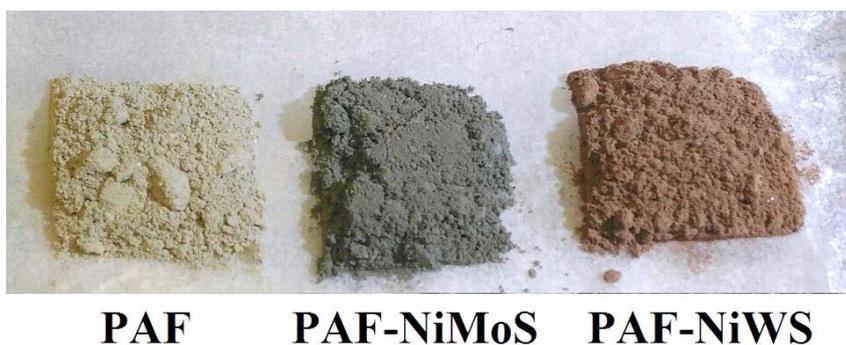
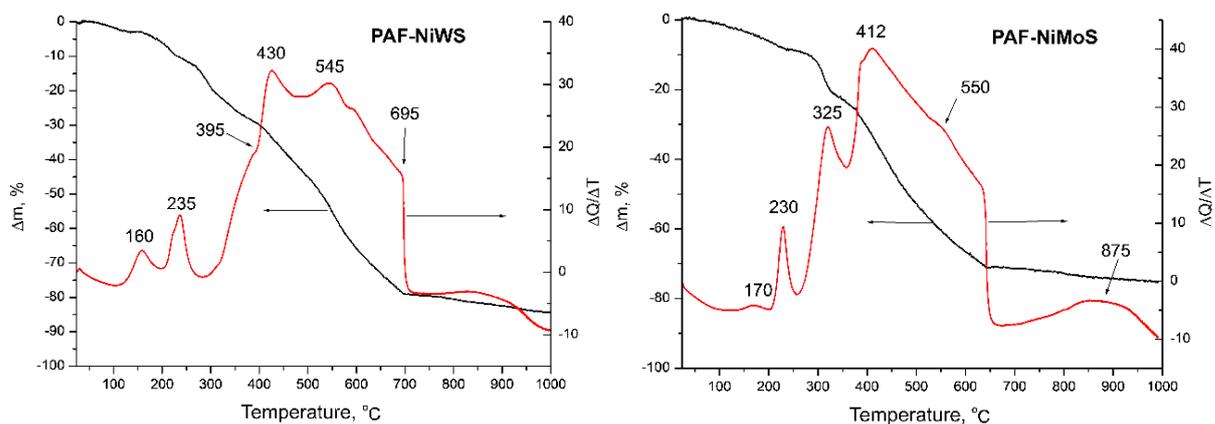


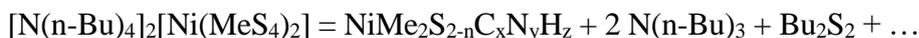
Рис. 61. Фотографии прекурсоров катализаторов типа PAF-NiMoS и PAF-NiWS



**Рис. 62.** Графики термогравиметрического анализа материалов PAF-20-NiWS и PAF-20-NiMoS

Для установления процессов, происходящих в ходе разложения солей в порах носителей, материалы были исследованы методами термогравиметрического анализа с дифференциальной сканирующей калориметрией, твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$ , просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной микроскопии.

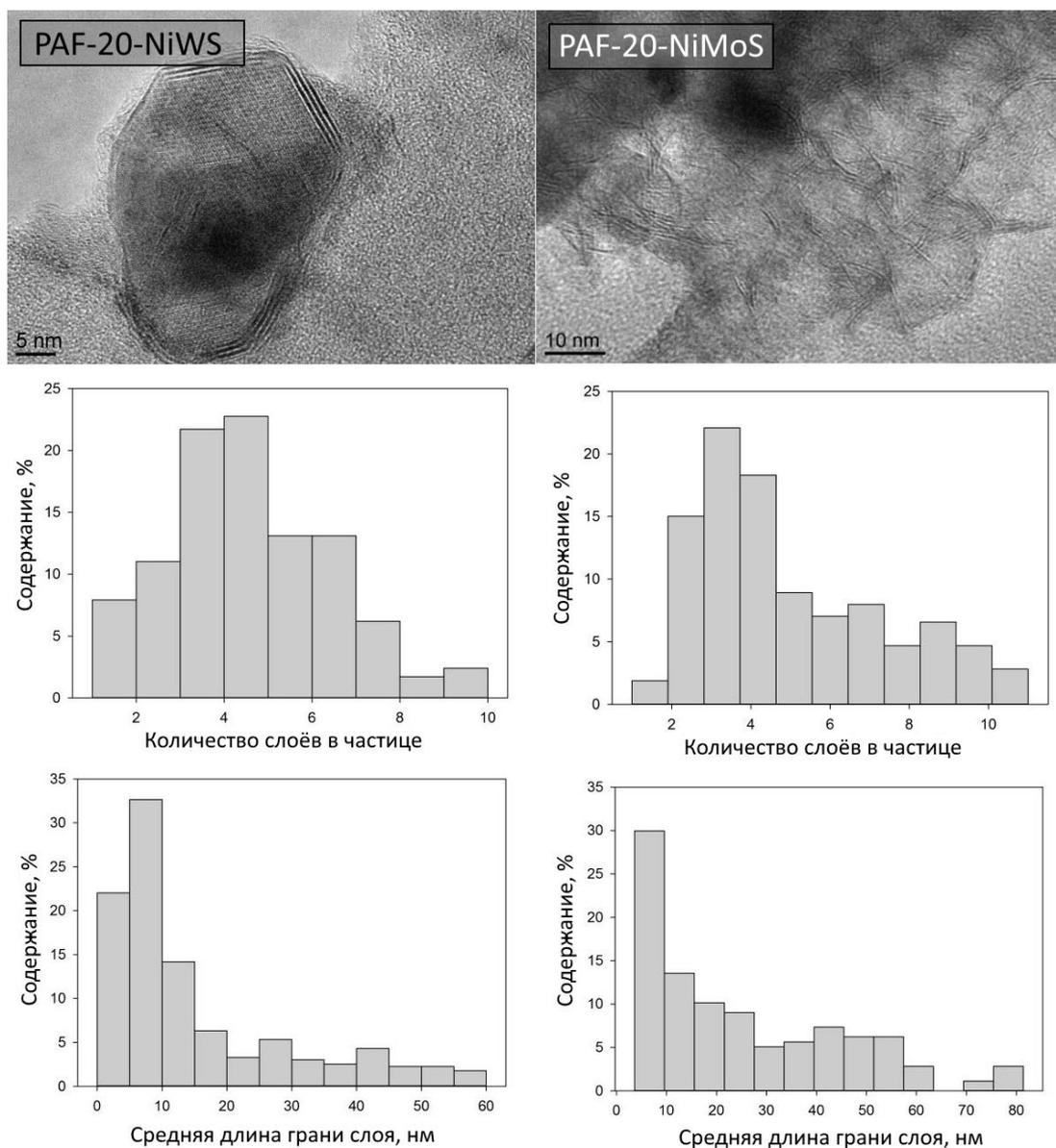
Разложение тиосолей  $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MeS}_4)_2]$  ( $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$ ) в порах ароматических каркасов (Рис. 62) протекает в несколько этапов. Согласно литературным данным [157], возможную схему разложения тиосоли с поправкой на никель можно выразить следующим уравнением:



Коэффициенты  $n$ ,  $x$ ,  $y$  и  $z$  зависят от состава соли. В случае соли вольфрама  $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$  продукт разложения имеет состав  $\text{WS}_2\text{C}_{1.28}\text{N}_{0.07}\text{H}_{1.14}$  [157], а для соли молибдена  $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2] - \text{MoS}_{2.03}\text{C}_{1.13}\text{N}_{0.04}\text{H}_{0.8}$  [158].

Первые два пика на графиках ТГА относятся к разложению аммонийных солей с образованием трибутиламина  $\text{N}(\text{n-Bu})_3$ . Между максимумом пика разложения на графике ДСК и соответствующим ему изменением массы образца существует небольшое отставание, что может быть связано с диффузией газообразных продуктов из пор носителя. Процессы, происходящие при температурах 325 и 395 °C для молибденовых и вольфрамовых катализаторов соответственно связаны с фазовыми переходами полученных в порах сульфидных фаз. При температурах выше 400 °C происходит разложение материала носителя.

Типичные микрофотографии катализаторов после реакций представлены на Рис. 63. Наночастицы сульфидных фаз обладают типичным для них слоистым строением. Каталитические превращения происходят на гранях данных слоёв, поэтому для каждого катализатора были статистически оценены среднее число слоёв в частице и длина грани в единичном слое.



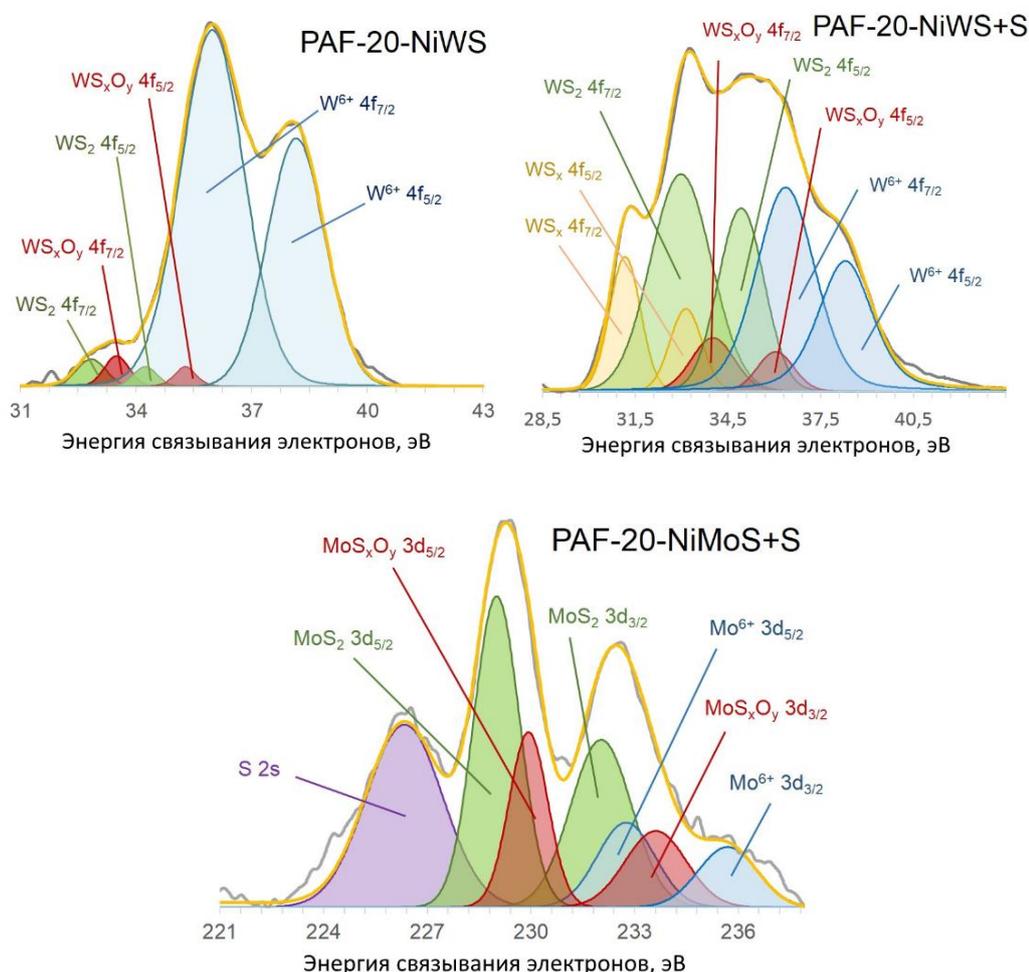
**Рис. 63.** Примеры микрофотографий и распределения по длине слоя и количеству слоев наночастиц сульфидных катализаторов PAF-20-NiWS и PAF-20-NiMoS

Среднее число слоёв и средняя длина слоя для катализатора PAF-20-NiMoS составили 4.9 и 25.5 нм соответственно, для катализатора PAF-20-NiWS – 4.4 и 15.2 нм соответственно.

Фазовый состав полученных катализаторов был изучен методом РФЭС (Рис. 64). Установлено, что металл в катализаторах присутствует в трёх валентных состояниях: сульфидной форме  $\text{MeS}_2$ , окисульфидной форме  $\text{MeS}_x\text{O}_y$  и форме  $\text{Me}^{6+}$ , которую обычно относят к оксидной форме  $\text{MeO}_3$ . Содержание каждой формы и характеристическое значение энергии связи электрона перечислены в Таблица 6. Из данных таблицы видно, что наличие в реакционной смеси дополнительного сульфидирующего агента, в данном случае элементарной серы, способствует увеличению доли сульфидной фазы  $\text{MeS}_2$ , обладающей наибольшей активностью в гидропревращении углеродного сырья.

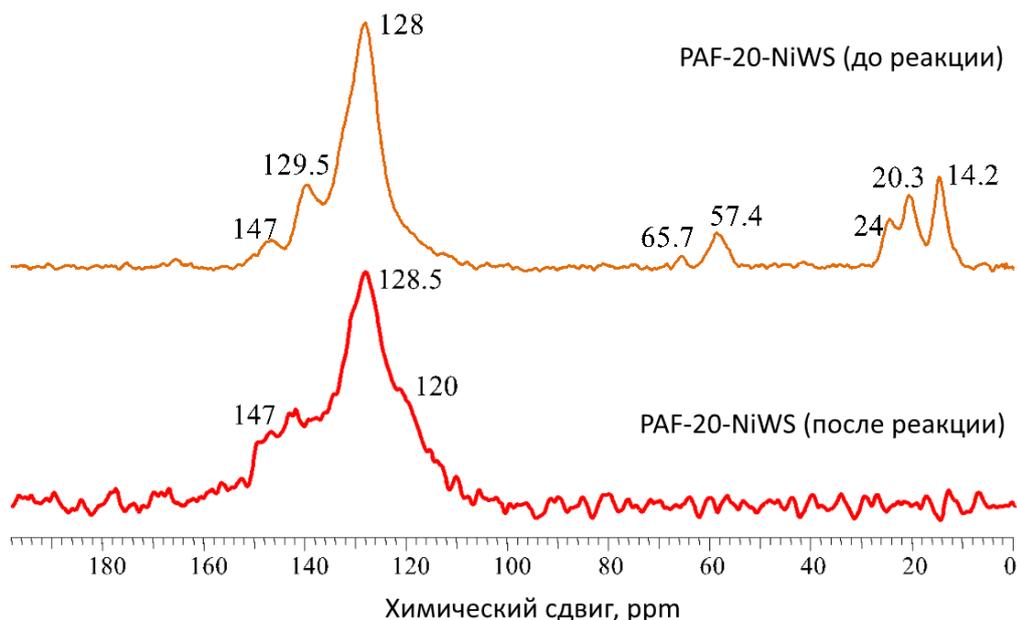
**Таблица 6.** Данные РФЭС для W4f и Mo3d уровней катализаторов PAF-NiMeS

Катализатор	Параметр	$MeS_x$	$MeS_2$	$MeS_xO_y$	$Me^{6+}$
PAF-20-NiWS	Энергия связи электрона, эВ	—	32.6 4f <sub>7/2</sub>	33.5 4f <sub>7/2</sub>	36.0 4f <sub>7/2</sub>
		—	34.2 4f <sub>5/2</sub>	35.3 4f <sub>5/2</sub>	38.1 4f <sub>5/2</sub>
	Содержание, мол. %	—	3 %	3.5 %	93.5 %
PAF-20-NiWS+S	Энергия связи электрона, эВ	30.7 4f <sub>7/2</sub>	32.5 4f <sub>7/2</sub>	33.5 4f <sub>7/2</sub>	35.9 4f <sub>7/2</sub>
		32.6 4f <sub>5/2</sub>	34.4 4f <sub>5/2</sub>	35.5 4f <sub>5/2</sub>	37.8 4f <sub>5/2</sub>
	Содержание, мол. %	12.7 %	40.3 %	7.0 %	40.0 %
PAF-20-NiMoS+S	Энергия связи электрона, эВ	—	229.0 3d <sub>5/2</sub>	230.0 3d <sub>5/2</sub>	232.8 3d <sub>5/2</sub>
		—	232.1 3d <sub>3/2</sub>	233.6 3d <sub>3/2</sub>	235.7 3d <sub>3/2</sub>
	Содержание, мол. %	—	55.0 %	26.2 %	18.8 %



**Рис. 64.** Спектры РФЭС для катализаторов PAF-20-NiWS и PAF-20-NiMoS после реакций

Результаты твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах <sup>13</sup>C с переносом поляризации представлены на Рис. 65. Помимо типичных для PAF сигналов при 65, 128, 130 и 147 м.д. в спектре прекурсора катализатора PAF-20-NiWS присутствуют сигналы при 14.2,



**Рис. 65.**  $^{13}\text{C}$  CP MAS ЯМР спектры для прекурсора катализатора PAF-20-NiWS (до реакции) и катализатора PAF-20-NiWS (после реакции)

20.3, 24 и 57 м.д., относящиеся к катиону тетрабутиламония. После реакции данные сигналы пропадают; сигналы, относящиеся к материалу каркаса, сохраняются, но становятся более широкими. Это подтверждает относительную стабильность носителя при условиях реакции гидродеароматизации.

Таким образом, на основе пористых ароматических носителей были получены катализаторы различной природы. Синтезированные материалы были охарактеризованы с помощью ряда физико-химических методов анализа, позволяющих установить роль носителя, пористых ароматических каркасов, в свойствах материалов.

В случае катализаторов на основе наночастиц металлов роль пористых ароматических каркасов, как отмечалось ранее, заключается в стабилизации внутри пор наночастиц и ограничении их размеров. Показано, что средний размер частиц зависит от размера пор в исходном носителе. При этом установлено, что природа источника металла влияет на его диффузию в поры ароматических каркасов, что в свою очередь влияет на равномерность распределения металла по объёму носителя и косвенно на размер получаемых частиц. В случае соединений металлов, обладающих сродством к материалу носителя (молибден, рутений) наночастицы распределены равномерно и обладают высокой дисперсностью. Заряженные частицы – ионы – диффундируют в поры материала плохо: в случае гексахлорплатиновой (IV) кислоты доля агломератов металлических частиц вне пор носителя наиболее высока. Для эффективного и равномерного распределения металла по объёму носителя в

этом случае желательно применять модифицированные функциональными группами носители, которые за счёт ионного обмена или образования комплексов будут сорбировать ионные частицы из растворов. Кроме того, показано, что функциональные группы на поверхности пористых ароматических каркасов способны взаимодействовать с наночастицами металлов, что может влиять на свойства материалов в каталитических превращениях.

На примере материала PAF-20-AlCl<sub>3</sub> показана возможность получать на основе пористых ароматических каркасов катализаторы на основе иммобилизованных кислот Льюиса. Ароматические фрагменты каркаса взаимодействуют с кислотой Льюиса с образованием структур с переносом заряда. Подобные материалы могут быть перспективны в качестве гетерогенизированных аналогов стандартных кислот Льюиса, что позволит проводить различные кислотно-катализируемые реакции в условиях гетерогенного катализа.

Материал пористых ароматических каркасов способен взаимодействовать с карбонильными соединениями VI b группы (Cr, Mo, W). При этом точно подбирая условия иммобилизации возможно получать катализаторы на основе комплексов металла с материалом носителя, либо на основе кластеров или наночастиц в порах ароматических каркасов. Данные материалы могут быть использованы как в качестве гетерогенных аналогов типичных гомогенных катализаторов на основе комплексов металлов, так и в качестве замены ряда гетерогенных катализаторов за счёт высокой дисперсности получаемых наночастиц.

Катализаторы на основе сульфидов никеля-молибдена и никеля-вольфрама в порах PAF также впервые исследуются в данной работе. Пористые ароматические каркасы за счёт высокой стабильности способны частично сохранять свою структуру в ходе процесса получения *in situ* частиц биметаллических сульфидов. Важная роль пористых ароматических каркасов заключается как в ограничении роста частиц сульфидов, так и в получении более активной не связанной с носителем фазы, характерной для углеродных носителей.

#### 4.4. Синтез цеолитов типа ZSM-12 со структурой MTW и рутениевых катализаторов на их основе

Одно из ключевых качеств мезопористых ароматических носителей – их гидрофобная, ароматическая природа. Предполагается, что она будет способствовать стабилизации наночастиц металлов и лучшей диффузии органических субстратов в поры носителя. Для оценки влияния свойств носителя на активность катализатора нами был получен и протестирован в выбранных каталитических процессах ряд катализаторов на основе традиционных носителей, в частности – на основе цеолита типа ZSM-12 со структурой MTW. Данный цеолит характеризуется упорядоченной одномерной системой каналов, образованных 12-членными кольцами и порами с размером  $5.7 \times 6.1 \text{ \AA}$  (Рис. 66)

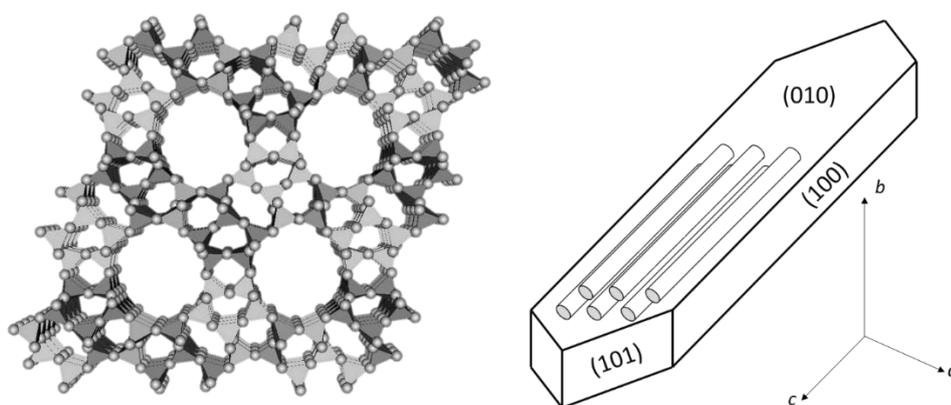
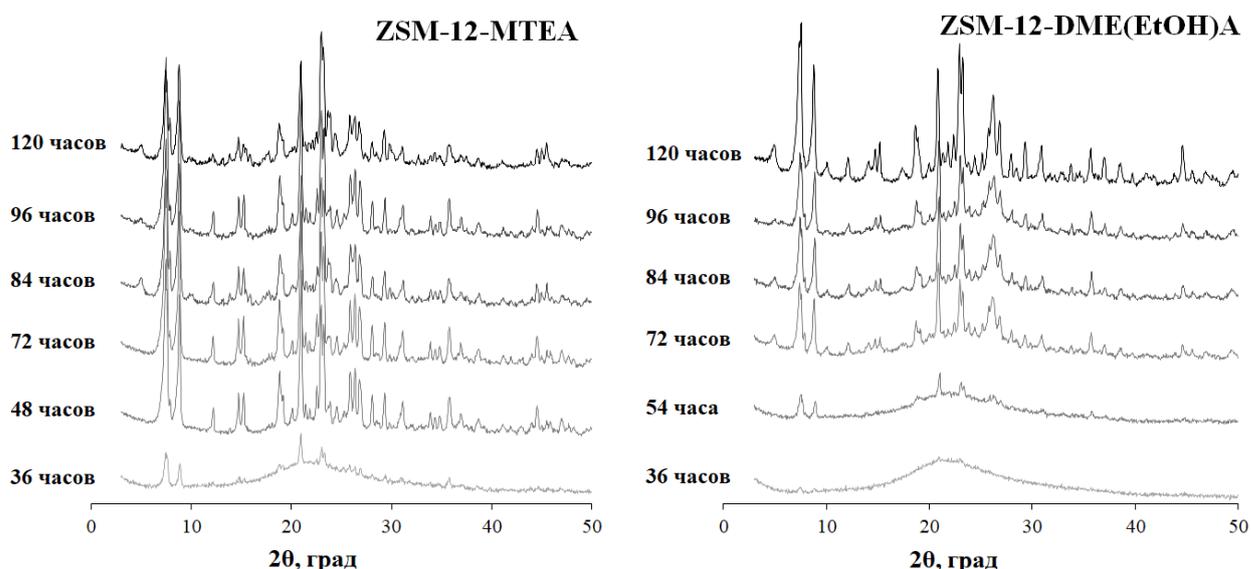


Рис. 66. Структура цеолита ZSM-12

Синтез данного цеолита был проведён с применением двух разных темплатов – хлорида метилтриэтиламмония  $[\text{MTEA}]\text{Cl}$  и бромида диметилэтилэтаноламмония  $[\text{DME}(\text{EtOH})\text{A}]\text{Br}$ . Дифрактограммы цеолитов содержат характерные для материала ZSM-12 сигналы и свидетельствуют в пользу образования материала с кристаллической решеткой с моноклинной сингонией  $C2/c$ . В случае обоих темплатов наблюдается индукционный период в процессе начала кристаллизации фазы ZSM-12, что связано с процессами образования зародышей кристаллов. Однако, в случае использования  $[\text{MTEA}]\text{Cl}$  данный период заметно меньше: характерные для ZSM-12 сигналы на рентгенограмме наблюдаются уже на 36 часе реакции. При использовании темплата  $[\text{DME}(\text{EtOH})\text{A}]\text{Br}$  аналогичная дифрактограмма была получена для образца, синтезируемого в течение 54 часов. Полученные данные могут свидетельствовать о более быстром образовании зародышей кристаллов и, как следствие, быстрой кристаллизации цеолита в случае синтеза цеолита ZSM-12 с использованием хлорида метилтриэтиламмония, что также подтверждается расчётом степени кристалличности, элементарным

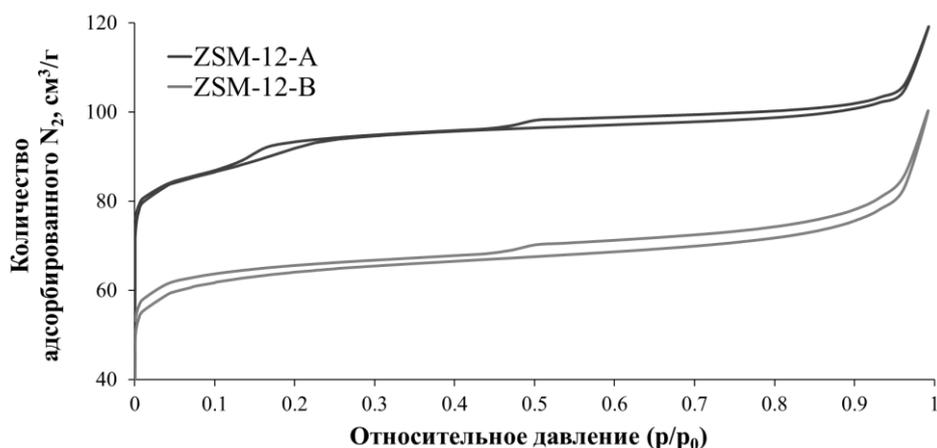


**Рис. 67.** Дифрактограммы образцов цеолитов, синтезированных с использованием [MTEA]Cl (слева) и [DME(EtOH)A]Br (справа) в течение различного времени кристаллизации

составом и характеристиками пористости получаемых цеолитов (Таблица 7). Предполагается, что это может быть связано с характером взаимодействия темплат с другими участниками реакции: катион [MTEA]<sup>+</sup> благодаря малым размерам слабо взаимодействует с образующейся структурой цеолита и выступает скорее заполняющим поры цеолита компонентом, чем структурообразующим агентом [159–161]. Напротив, катион [DME(EtOH)A]<sup>+</sup> содержит гидроксильную группу, способную к образованию водородных связей с оксидом кремния и кристаллической структурой цеолита. Стоит отметить, что образцы цеолита ZSM-12, синтезированные с использованием [MTEA]Cl, характеризуются большими значениями площади поверхности и объема пор по сравнению с материалами, синтезированными с помощью

**Таблица 7.** Элементный состав и степень кристалличности образцов цеолитов, синтезированных с использованием [MTEA]Cl и [DME(EtOH)A]

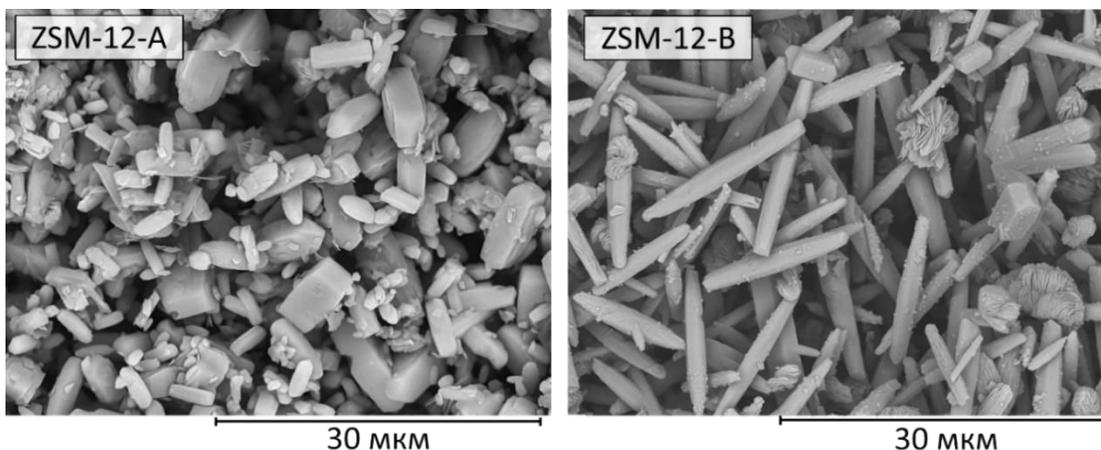
Время синтеза, ч	ZSM-12-[MTEA]Cl	ZSM-12-[DME(EtOH)A]Br
	Элементный состав; Степень кристалличности, %; Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Элементный состав; Степень кристалличности, %; Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
48	0.09 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 169 SiO <sub>2</sub> 82% ; 123 м <sup>2</sup> /г	аморфный образец
72	0.05 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 175 SiO <sub>2</sub> 88% ; 260 м <sup>2</sup> /г	0.03 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 166 SiO <sub>2</sub> 71 % ; 57 м <sup>2</sup> /г
84	0.08 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 196 SiO <sub>2</sub> 91% ; 266 м <sup>2</sup> /г	0.12 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 189 SiO <sub>2</sub> 77 % ; 93 м <sup>2</sup> /г
96	0.08 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 206 SiO <sub>2</sub> 97% ; 271 м <sup>2</sup> /г	0.05 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 198 SiO <sub>2</sub> 86 % ; 145 м <sup>2</sup> /г
120	0.21 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 226 SiO <sub>2</sub> 100% ; 274 м <sup>2</sup> /г	0.11 Na <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 201 SiO <sub>2</sub> 100 % ; 188 м <sup>2</sup> /г



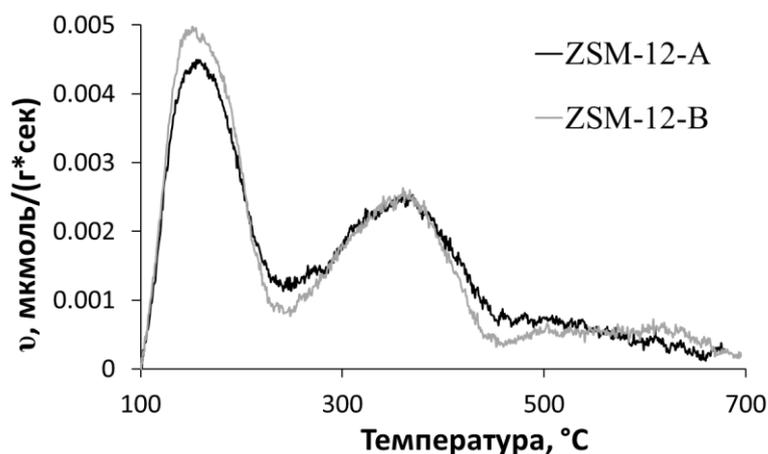
**Рис. 68.** Графики адсорбции-десорбции для образцов ZSM-12-A и ZSM-12-B

[DME(EtOH)A]Br, но при этом в них значительно больше содержание примесной фазы, цеолита ZSM-5 (Рис. 68). Это также проявляется и в особенностях процесса низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, на данных материалах: в случае материала ZSM-12-B на графике присутствует небольшой гистерезис между кривыми адсорбции и десорбции в области  $p/p_0$  около 0.5, что характерно для цеолита ZSM-12. В случае цеолита ZSM-12-A график адсорбции-десорбции азота содержит гистерезисы на двух участках относительного давления  $p/p_0$  – около 0.5, характерный для цеолита ZSM-12, и около 0.15-0.20, характерный для фазы ZSM-5.

Дальнейшие работы проводили с материалами, полученными при гидротермальной кристаллизации в течение 5 суток. Морфология получаемых цеолитов была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (Рис. 69). Можно отметить, что кристаллы цеолита ZSM-12, полученного на основе [MTEA]Cl (далее – ZSM-12-A), характеризуются достаточно небольшим размером (2-10 мкм) и формой, близкой к параллелепипеду. В случае цеолита ZSM-12, полученного на основе [DME(EtOH)A]Br (далее – ZSM-12-B), кристаллы более вытянутые относительно оси  $c$  – до 18 мкм – при толщине не более 2 мкм, и обладают



**Рис. 69.** Микрофотографии цеолитов ZSM-12-A и ZSM-12-B



**Рис. 70.** Термопрограммированная десорбция аммиака образцов для цеолитов ZSM-12-A и ZSM-12-B

хорошо сформированными гранями. Данные результаты также подтверждают особую роль структуры темплата в процессе кристаллизации цеолита ZSM-12. Стоит отметить, что изменение скорости роста кристалла в направлении оси *c* также наблюдалось в работе [162] при изучении влияния диолов на морфологию синтезируемых алюмосиликатов.

Кислотность синтезированных образцов цеолитов ZSM-12-A и ZSM-12-B была изучена при помощи метода термопрограммируемой адсорбции-десорбции аммиака (Рис. 70). На графике присутствуют два разрешенных широких пика в интервалах температур 100 – 240 °С и 240 – 460 °С. Первый тип сигналов относится к молекулам аммиака, физически сорбированным на поверхности кристаллов цеолита или сорбированным слабыми кислотными центрами. Максимумы данных сигналов находятся на 153 °С и 158 °С для материалов ZSM-12-A и ZSM-12-B соответственно. Стоит отметить, что площадь сигнала от данного типа адсорбированных молекул аммиака для цеолита ZSM-12-A слегка больше, чем для ZSM-12-B, что коррелирует с значениями удельной площади поверхности материалов. Второй тип сигналов характеризует присутствующие в материалах сильные кислотные центры, обладающие наибольшей активностью в кислотно-катализируемых реакциях. Концентрация данных центров выше для цеолита ZSM-12-B, что может быть связано с меньшим остаточным содержанием натрия после ионного обмена и большим отношением  $Al_2O_3/SiO_2$ . Значения температурных максимумов сигналов сопоставимы друг с другом, аналогично максимумам сигналов от слабых кислотных центров, что свидетельствует о схожих кислотных свойствах материалов.

Согласно результатам твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{27}Al$ , в случае обоих темплатов происходит внедрение алюминия в кристаллическую решетку цеолита. Так, сигнал при 54 ppm соответствует алюминию в тетраэдрическом поле (ссылки), что характерно для тетраэдра  $AlO_4$ , встроенного в каркас. Сигналы около 0 ppm характерны для октаэдрически координированных атомов алюминия, соответствующих частицам  $AlO_6$ .

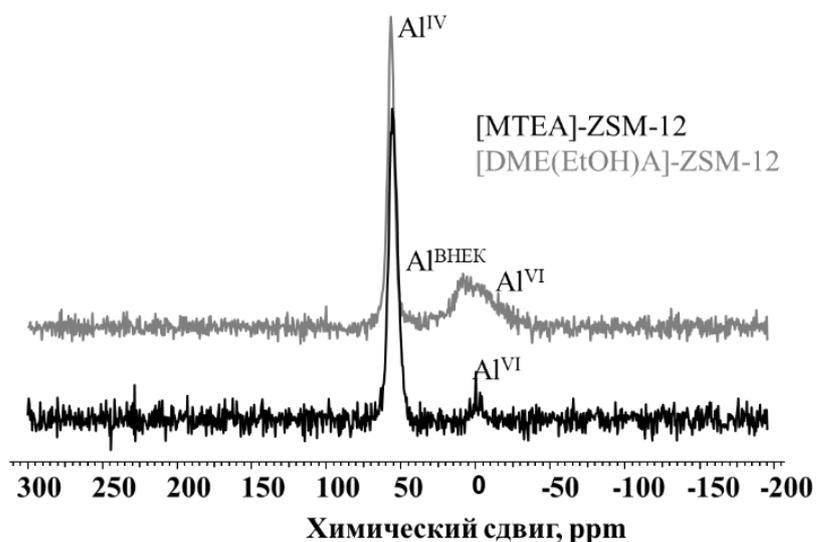
**Таблица 8.** Кислотность образцов ZSM-12-[MTEA]-120 и ZSM-12-[DME(EtOH)A]-120

Образец	Количество слабых кислотных центров, ммоль NH <sub>3</sub> / г образца		
	Слабые центры (100 – 240 °С)	Сильные центры (240 – 460 °С)	Общая кислотность
ZSM-12-A	0.137	0.091	0.228
ZSM-12-B	0.123	0.112	0.235

При этом, в случае цеолита на основе [MTEA]Cl интенсивность данного сигнала, относящегося к вне решеточным атомам алюминия, значительно ниже, чем для цеолита на основе [DME(EtOH)A]Br, что также может быть связано с ингибированием роста кристаллов гидроксильной группой в ионе диметилэтилэтаноламмония.

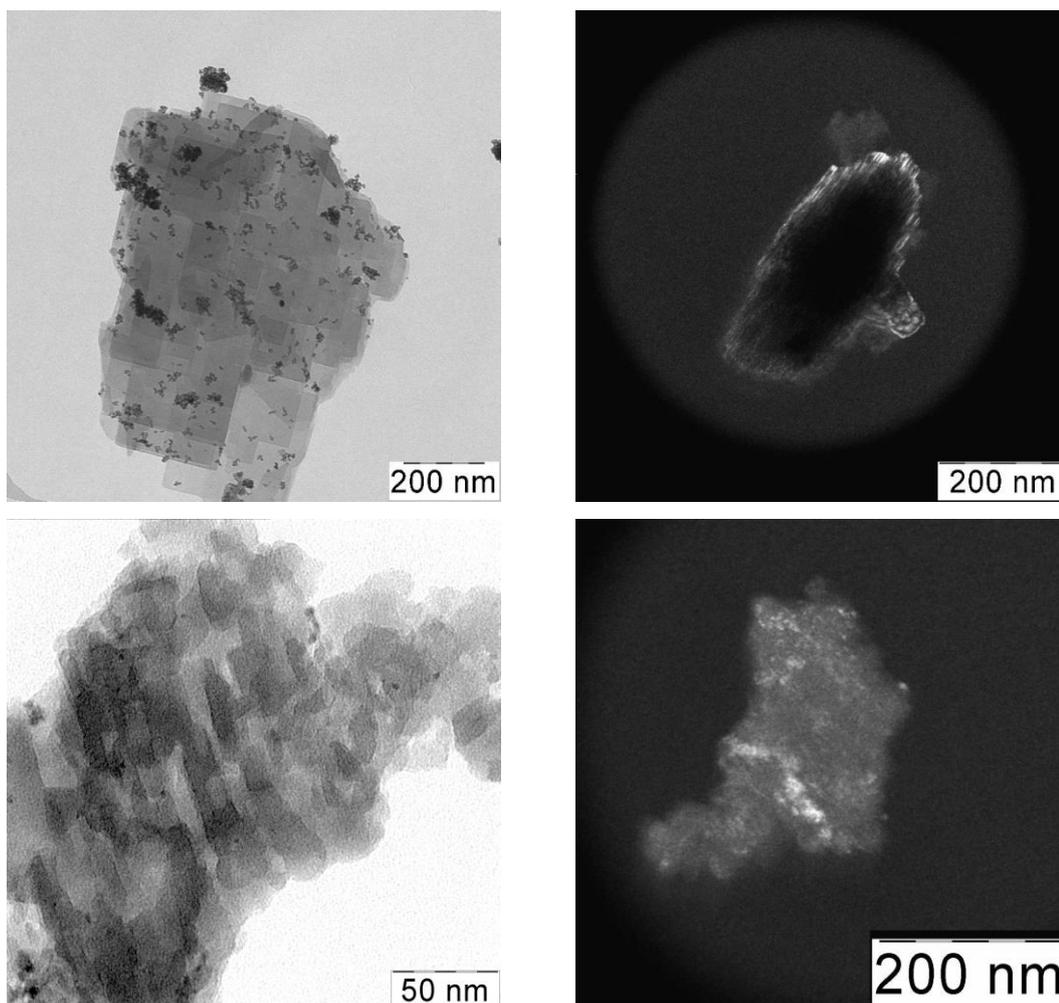
Таким образом, образцы цеолита ZSM-12, синтезированные с помощью разных темплатов, обладают схожими физико-химическими характеристиками: количеством и силой кислотных центров и расположением атомов алюминия в кристаллической решетке, элементным составом. В то же время, образец ZSM-12-A проявляет более высокие показатели удельной площади поверхности и объёма пор, что может быть связано с меньшим размером кристаллов данного образца цеолита. Вероятная причина данного явления – ингибирование гидроксо-группой в молекуле бромид диметилэтилэтаноламмония роста кристалла в направлении осей *a* и *b*, что способствует преимущественному росту кристалла в длину, в направлении оси *c*.

Нанесение рутения на образцы синтезированных цеолитов ZSM-12-A и ZSM-12-B проводили пропиткой носителей водным раствором хлорида рутения RuCl<sub>3</sub> по методике, аналогичной в работах [163–166]. Восстановление рутения проводили при помощи боргидрида натрия [163,167].



**Рис. 71.** ЯМР спектры на ядрах <sup>27</sup>Al материалов ZSM-12-A и ZSM-12-B

Согласно микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 72), рутений в полученных катализаторах присутствует как в порах, так и на поверхности кристаллов цеолитов в виде наночастиц и их агломератов. Так, в катализаторе ZSM-12-B-Ru металл находится преимущественно в порах цеолита, в то время как в катализаторе ZSM-12-A-Ru рутений присутствует в основном на поверхности кристаллов цеолита. Подобные различия могут объясняться особенностями пористых структур материалов: для цеолита ZSM-12-B разница между кривыми низкотемпературной адсорбции и десорбции азота больше, чем для ZSM-12-A, что может говорить о несколько большем размере пор в данном образце. Как следствие, гидратированные ионы рутения  $Ru^{3+}$  диффундируют в поры цеолита ZSM-12-B легче, чем в поры цеолита ZSM-12-A [168]. Содержание рутения в катализаторах согласно данным элементного анализа составляет 0.73 % масс. для ZSM-12-A-Ru и 0.59 % для ZSM-12-B-Ru. Концентрация металла значительно ниже расчётной (5 % масс.), что может объясняться низкой ионообменной способностью исходных носителей. Таким образом, ожидается, что катализатор ZSM-12-A-Ru из-за доступных частиц рутения на поверхности будет более активным, но менее стабильным по сравнению с катализатором ZSM-12-B-Ru.



**Рис. 72.** Микрофотографии ТЕМ катализаторов ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru

#### **4.5. Каталитические процессы с участием катализаторов на основе пористых ароматических каркасов**

Синтезированные материалы были испытаны в ряде каталитических реакций, перечисленных ниже (Таблица 9).

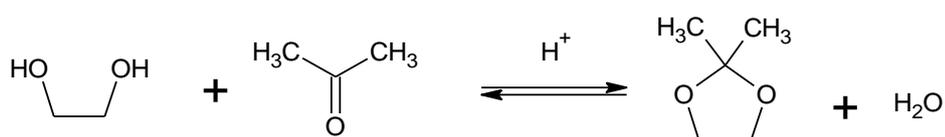
**Таблица 9.** Процессы с участием катализаторов на основе ароматических каркасов

<i>Катализатор</i>	<i>Исследуемый процесс</i>	<i>Публикация</i>
PAF-20-SO <sub>3</sub> H	Конденсация ацетона с этиленгликолем	—
PAF-20-Ru	Гидрирование ароматических соединений	[169]
PAF-30-Ru		
ZSM-12-A-Ru		
ZSM-12-B-Ru		
PAF-20-Pd	Гидрирование олефинов, алкинов, диенов	[170,171]
PAF-30-Pd		
PAF-30-Pt		
PAF-20-NH <sub>2</sub> -Pd		
PAF-20-SO <sub>3</sub> H-Pd		
PAF-20-Mo (A)	Гидродеароматизация нафталинов, бифенила	[172,173]
PAF-20-Mo (Б)		
PAF-30-Mo (A)		
PAF-20-AlCl <sub>3</sub>	Каталитический крекинг ароматических соединений	[174,175]
PAF-20-NiWS	Гидропроцессы (гидрирование, гидродесульфуризация, крекинг, деалкилирование, проч.) с участием ароматического углеводородного сырья	[174–178]
PAF-20-NiMoS		
PAF-30-NiWS		
PAF-30-NiMoS		

#### 4.5.1. Конденсация ацетона с этиленгликолем в присутствии PAF-20-SO<sub>3</sub>H

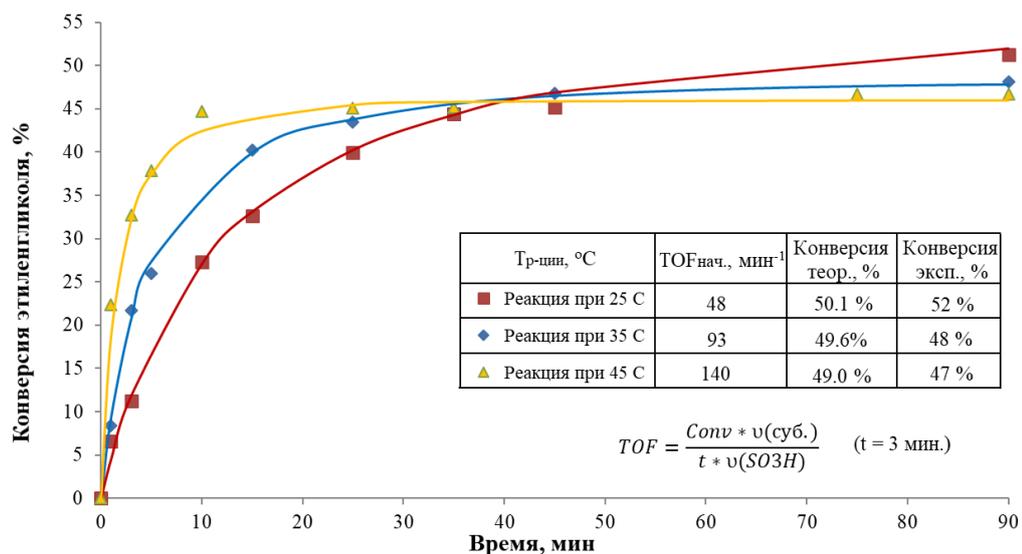
Важную роль в органическом и нефтехимическом синтезе играет реакция ацетализации – кислотно-катализируемая реакция между спиртами и карбонильными соединениями. Данную реакцию применяют для защиты неустойчивых карбонильных соединений [179,180] и получения высокооктановых добавок к бензину [181–183]. В частности, большое значение имеет реакция ацетализации между глицерином, образующимся в процессе переработки возобновляемого биосырья, и ацетоном, получаемым в качестве побочного продукта при синтезе фенола, с образованием солкетала – 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола. Данное вещество может использоваться в качестве компонента моторных топлив, «зелёного» растворителя, в медицине и химической промышленности.

Актуальная задача современного нефтехимического синтеза – проведение процесса ацетализации с высокими выходами в присутствии гетерогенных катализаторов. Ранее процесс ацетализации был изучен на материалах Amberlyst-15 [184], Amberlyst-36 [185], Amberlyst-70 [186], монтморилонит К-10 [187], различных цеолитах [184,186,188], гетерополикислотах, нанесённых на оксид кремния [189]. Нами была поставлена цель изучить особенности протекания реакции ацетализации в присутствии модифицированного сульфогруппами пористого ароматического каркаса PAF-20-SO<sub>3</sub>H на примере конденсации ацетона и этиленгликоля (Рис. 73). Было изучено влияние соотношения субстрат/катализатор и температуры на выход продукта каталитического превращения.



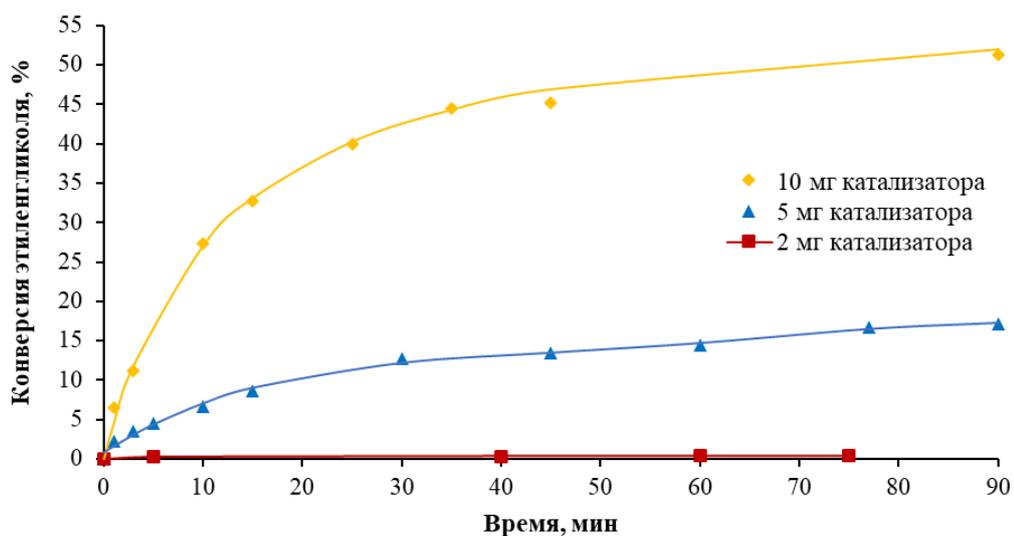
**Рис. 73.** Реакция ацетализации между ацетоном и этиленгликолем

Эксперименты по изучению влияния температуры проводили при фиксированном начальном мольном соотношении ацетона к этиленгликолю (3:1, 107.7 и 35.9 ммоль соответственно) и загрузке катализатора (10 мг, 0.028 ммоль S, субстрат:катализатор = 1282 мольн.) при температурах 25, 35 и 45°C. Увеличение температуры реакции ожидаемо приводит к увеличению начальной скорости реакции и уменьшению времени достижения равновесия в системе (Рис. 74). Также наблюдается уменьшение максимальной конверсии этиленгликоля в 2,2-диметил-1,3-диоксолан, что объясняется положительным значением теплового эффекта реакции. Стоит отметить, что полученные максимальные конверсии этиленгликоля близки к рассчитанным теоретически, что подтверждает полноту протекания реакции.



**Рис. 74.** Кинетика реакции ацетализации между ацетоном и этиленгликолем при температурах 25, 35 и 45 °С. Условия реакции: ацетон 107.7 ммоль, этиленгликоль 35.9 ммоль, PAF-20-SO<sub>3</sub>H 10 мг (0.028 ммоль S), скорость перемешивания 700 об/мин.

Эксперименты по изучению влияния соотношения субстрат/катализатор проводили при температуре 25°С при соотношении ацетона к этиленгликолю 3:1 мольн. (107.7 ммоль: 35.9 ммоль соотв.) и загрузке катализатора 2, 5 и 10 мг (0.0056, 0.014 и 0.028 ммоль S соотв.; субстрат:катализатор = 256, 641 и 1282 мольн соотв.). Результаты экспериментов представлены на Рис. 75. С увеличением количества катализатора в смеси наблюдается рост начальной скорости реакции, что объясняется увеличением концентрации каталитически активных центров. Также, однако, увеличивается и максимальная конверсия исходных соединений в продукты. Данный факт может быть связан с дезактивацией катализатора образующейся в



**Рис. 75.** Кинетика реакции ацетализации между ацетоном и этиленгликолем при загрузке катализатора PAF-20-SO<sub>3</sub>H 2, 5 и 10 мг. Условия реакции: ацетон 107.7 ммоль, этиленгликоль 35.9 ммоль, 45 °С, скорость перемешивания 700 об/мин

в ходе реакции водой и, как следствие, снижением концентрации сульфо-групп с течением времени. В литературе также описано данное явление для катализаторов на основе углеродных полимерных носителей [190,191]. Адсорбируясь на сульфо-группах, вода блокирует диффузию к ним субстратов, что снижает скорость реакции. К сожалению, гидрофобная структура каркаса играет в данном случае отрицательную роль, препятствуя диффузии воды из порового пространства ароматических каркасов в объём.

Таким образом, пористый ароматический каркас PAF-20-SO<sub>3</sub>H обладает активностью в реакции ацетализации, однако с течением времени его активность снижается за счёт накопления в порах воды и блокирования активных центров. Возможным решением в этом случае будет использование материалов с большим размером пор, например, PAF-30-SO<sub>3</sub>H. Материалы типа PAF-SO<sub>3</sub>H имеют высокий потенциал в реакциях без образования воды, для более эффективной сорбции ионов металлов пористыми ароматическими носителями и для создания бифункциональных катализаторов каскадных процессов.

#### **4.5.2. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии PAF-(20, 30)-Ru**

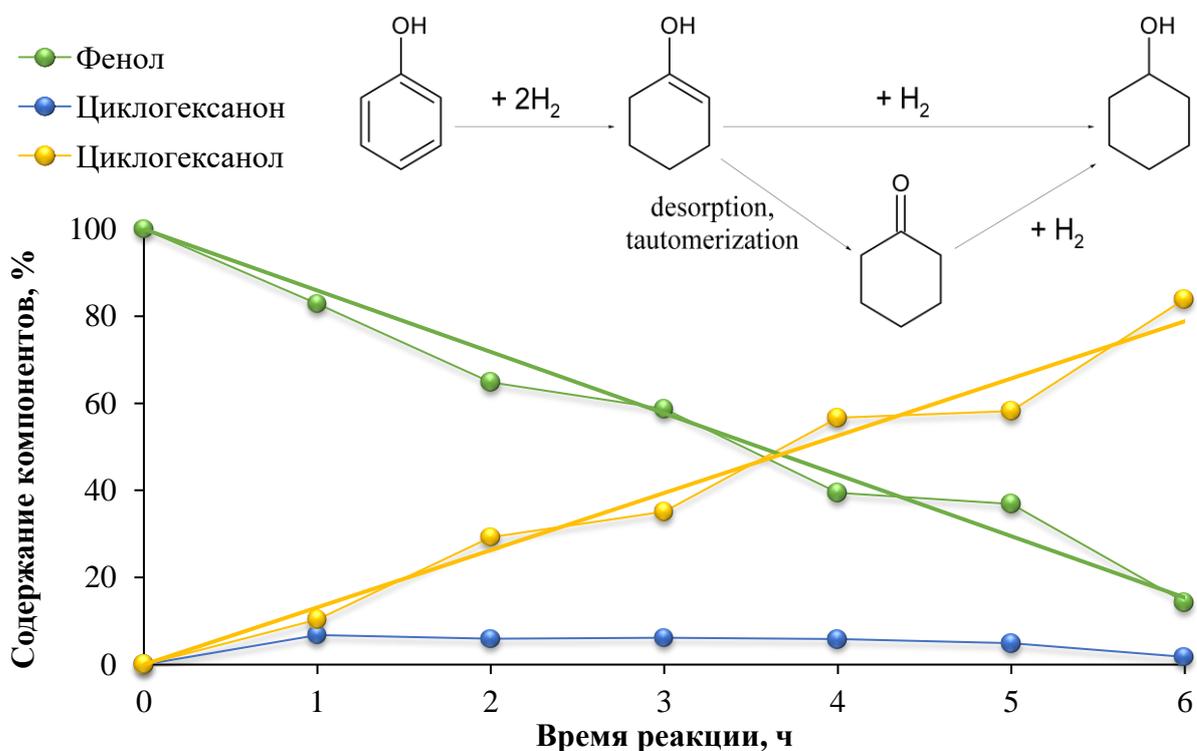
Гидрирование непредельных соединений – один из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности. Существенную роль играет гидрирование ароматических соединений – бензола и фенола – используемое в промышленности для получения циклогексана и циклогексанола, основных полупродуктов для синтеза капролактама и адипиновой кислоты [192–194]. Также значимость приобретает селективное гидрирование бензола до циклогексена [195,196]. Высокую активность в гидрировании ароматических соединений в относительно мягких условиях проявляют катализаторы на основе наночастиц рутения. Для получения стабильных катализаторов, способных к многократному повторному использованию и легко отделимых от реакционной смеси, наночастицы закрепляют в порах различных материалов.

В нашей работе мы изучаем свойства рутениевых катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru в гидрировании ряда ароматических субстратов. Мы полагаем, что ароматическая природа каркасов обеспечивает стабилизацию получаемых наночастиц за счёт жесткой структуры, высокую сорбцию ароматических субстратов и их диффузию к каталитическим центрам за счёт  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействий. Реакции проводили при температуре 80 °С, соотношении субстрат:катализатор около 2000, давлении водорода 1 или 3 МПа.

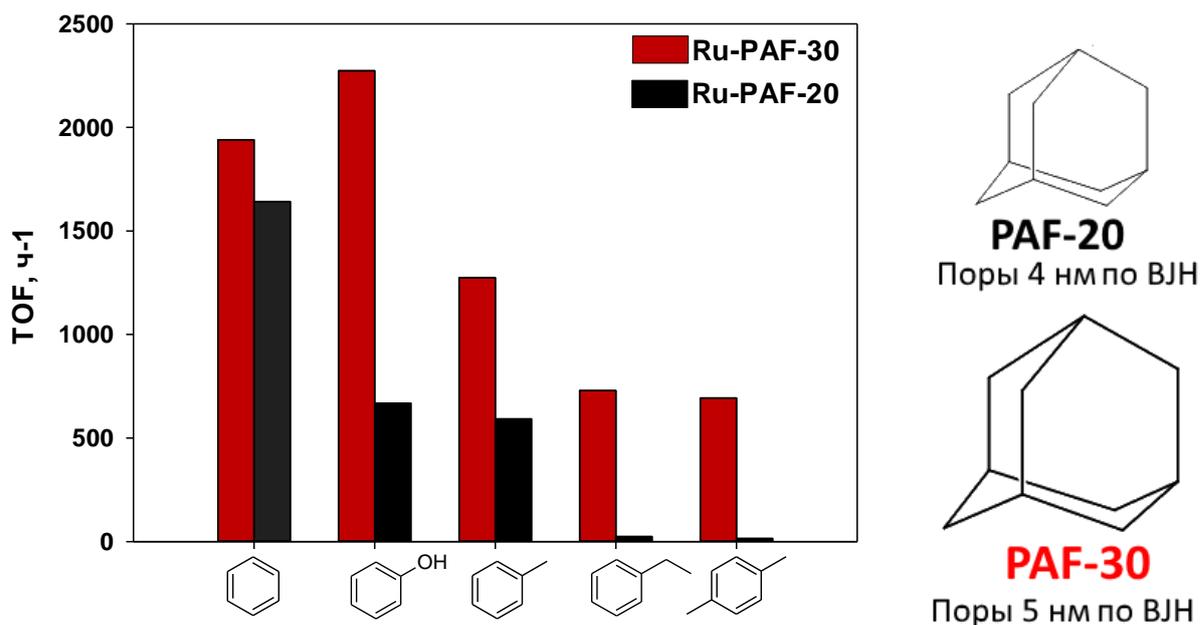
Катализаторы проявили высокую активность в гидрировании ароматических углеводородов. Основные продукты гидрирования ароматических соединений были соответствующие производные циклогексана. В случае фенола продуктами были циклогексанол и циклогексанон.

На Рис. 76 представлена кинетическая кривая гидрирования фенола на катализаторе PAF-30-Ru. Установлено, что даже при малых временах реакции основной продукт гидрирования – циклогексанол, а выход циклогексанона, продукта неполного гидрирования, не превышает 6%. Предполагаемый механизм реакции включает неполное гидрирование фенола до циклогексенола-1, претерпевающего изомеризацию в циклогексанон или гидрирование до циклогексанола. На основании формы кривых расходования фенола и накопления циклогексанола можно сделать вывод о преимущественно нулевом порядке реакции по фенолу.

Выходы продуктов гидрирования ароматических углеводородов в присутствии катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru представлены на Рис. 77. В обоих случаях увеличение размера заместителя в ароматическом ядре приводило к падению активности катализатора, что может быть связано как с диффузионными ограничениями при прохождении субстрата через поры каркаса, так и со стерическими затруднениями в ходе адсорбции субстрата на поверхности частиц. Наибольшая активность была достигнута в гидрировании относительно небольших молекул, таких как бензол, фенол и толуол. Следует отметить, что в отличие от катализатора PAF-30-Ru, на активность которого влияют одновременно и размер, и полярность субстрата, в случае катализатора PAF-20-Ru ведущую роль, определяющую его активность, играет стерический фактор, что видно на примере схожих показателей TOF для фенола и толуола. Таким образом, катализатор PAF-20-Ru проявляет селективность по размеру



**Рис. 76.** Кинетика гидрирования фенола в присутствии катализатора PAF-30-Ru. Условия реакции: фенол (300 мг), H<sub>2</sub>O (300 мкл), Ru-PAF-30 (3 мг), 80 °С, 1 МПа H<sub>2</sub>.

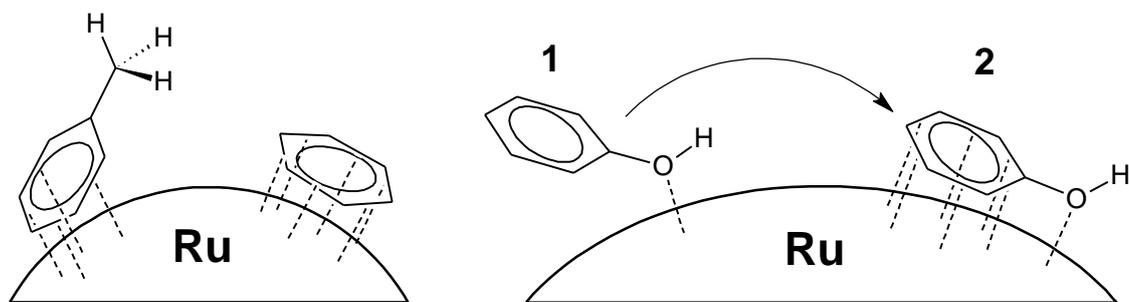


**Рис. 77.** Активность катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru в гидрировании ароматических углеводов. Условия реакции: субстрат:катализатор = 2000:1 мольн.,  $V(\text{субстрат}) = V(\text{H}_2\text{O})$ , 80 °С, 1 ч., 3 МПа  $\text{H}_2$

субстрата за счёт меньшей длины ребер в структуре ароматического каркаса.

Более высокая активность катализатора PAF-30-Ru в гидрировании фенола по сравнению с бензолом и толуолом объясняется особенностями адсорбции данных субстратов на поверхности рутениевых частиц. Так, для бензола возможны только параллельная  $\pi$ -адсорбция к поверхности металла. В случае толуола адсорбция затруднена из-за неполярной метильной группы (Рис. 78). Наличие же полярной ОН-группы в молекуле фенола означает наличие сразу двух независимых центров адсорбции. Таким образом, адсорбция молекулы фенола к поверхности металла может происходить двумя различными способами: 1) перпендикулярно поверхности Ru за счет взаимодействия последней только с ОН-группой; гидрирования при этом не происходит; 2) параллельно поверхности Ru за счет одновременного  $\pi$ -связывания бензольного кольца и  $\sigma$ -связывания ОН-группы. Такое расположение молекулы фенола наиболее благоприятно для гидрирования. Движущая сила адсорбции в обоих случаях – сильное сродство Ru к кислороду. Поскольку моно- $\sigma$ -адсорбция не является геометрически жесткой, возможен переход из конформации 1 в конформацию 2, что приводит к увеличению конверсии фенола.

Катализаторы на основе рутениевых наночастиц внутри пор ароматических каркасов проявили значительную активность в гидрировании ароматических соединений. Размер частиц рутения, приведённый в главе 4.3.1, подтверждает эффективную стабилизацию наночастиц материалом ароматических каркасов. Роль ароматического каркаса также заключалась



**Рис. 78.** Адсорбция толуола и бензола (слева) и фенола (справа) на поверхность рутения

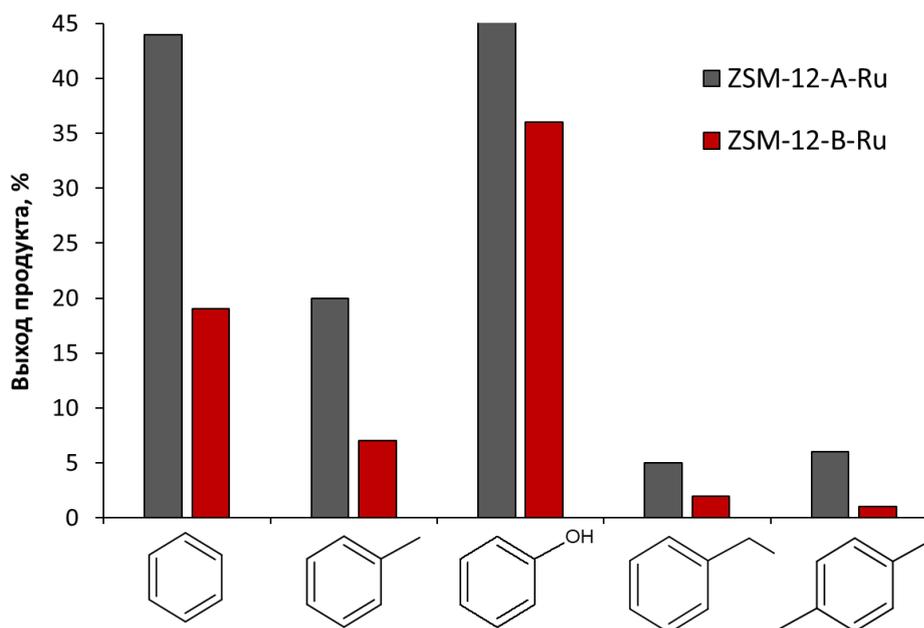
в проявлении селективности по размеру субстрата: катализатор на основе материала PAF-20 с меньшим размером пор был активен в гидрировании только небольших субстратов, в отличие от катализатора на основе PAF-30.

### 4.5.3. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии ZSM-12-(A, B)-Ru

Традиционные в промышленных процессах носители – цеолиты и алюмосиликаты, оксиды и соли металлов, активированные угли и полистиролы. Данные материалы достаточно просты в производстве, что обуславливает их низкую стоимость и широкую распространённость. Однако, как правило, катализаторы на их основе проявляют высокую активность лишь в ограниченном числе процессов. В связи с этим, нами была предпринята попытка сравнить активности полученных рутениевых катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru и рутениевых катализаторов на основе одного из широко применяемых в промышленности цеолита ZSM-12 – катализаторов ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru. Как было показано ранее, носители ZSM-12-A и ZSM-12-B имеют различия в морфологии кристаллов и пористой структуре. Кроме того, в катализаторах на основе данных материалов наблюдается различное распределение рутения по объёму носителя: в случае катализатора ZSM-12-A-Ru значительное количество рутения находится на внешней поверхности кристалла цеолита, либо в приповерхностном слое пористой структуры цеолита. В случае же катализатора ZSM-12-B-Ru, металл присутствует в основном в порах цеолита. Исходя из этого предполагается, что катализатор ZSM-12-Ru-A будет активнее, но менее стабильнее катализатора ZSM-12-B-Ru в гидрировании непредельных соединений.

Основные результаты каталитического гидрирования моноароматических углеводородов в присутствии ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru представлены на Рис. 79. Оба катализатора проявляют заметно меньшую активность по сравнению с материалами на основе ароматических каркасов. Ожидаемо активность катализатора ZSM-12-A-Ru оказалась выше,

чем у ZSM-12-B-Ru, из-за более высокого содержания рутения и большей доступности наночастиц металла для субстратов. Активность катализаторов уменьшается в ряду фенол-бензол-толуол, что коррелирует с растворимостью данных субстратов в воде. Таким образом, наиболее вероятная причина низкой активности катализаторов связана с осложнениями в массопереносе ароматических субстратов к активным центрам катализаторов, что, в свою очередь, объясняется гидрофильностью носителя ZSM-12. Уменьшение активности катализаторов в гидрировании бензола при наличии в реакционной смеси воды наблюдалось также в ряде работ [163,197].



**Рис. 79.** Активность катализаторов ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru в гидрировании ароматических углеводородов. Условия реакции: субстрат:катализатор = 2000:1 мольн.,  $V(\text{субстрат}) = V(\text{H}_2\text{O})$ , 80 °С, 1 ч., 3 МПа  $\text{H}_2$

В Таблица 10 представлены результаты гидрирования бензола на рутениевых катализаторах на основе различных типов носителей. Активность катализаторов на основе ZSM-12 сопоставима с катализаторами на основе традиционных носителей –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированный уголь, монтмориллонит. Катализаторы на основе PAF обладают большей активностью, что, как отмечалось выше, связано с их высоким сродством к ароматическим субстратам и мезопористой природой.

**Таблица 10.** Гидрирование бензола до циклогексана на различных рутениевых катализаторах

Катализатор	$t$ , ч.	$P$ , МПа	$T$ , °С	Бензол : Ru, моль : моль	Растворитель	$V_{\text{растворитель}}:$ $V_{\text{бензол}}$	Выход, %	Активность <sup>(1)</sup>	Источник
PAF-20-Ru	1	3	80	2000	H <sub>2</sub> O	1:1	83	1652 ч <sup>-1</sup>	Текущая работа
PAF-30-Ru	1	3	80	2000	H <sub>2</sub> O	1:1	97	1940 ч <sup>-1</sup>	
ZSM-12-A-Ru	1	3	80	2000	H <sub>2</sub> O	1:1	44	880 ч <sup>-1</sup>	
ZSM-12-B-Ru	1	3	80	2000	H <sub>2</sub> O	1:1	19	382 ч <sup>-1</sup>	
Ru/C	4.5	6	40	1000	—	—	98.5	394 ч <sup>-1</sup>	[198]
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	4	60	1000	—	—	79.5	177 ч <sup>-1</sup>	[198]
Ru/MMT <sup>(2)</sup>	0.167	2	40	1000	—	—	84.5	338 ч <sup>-1</sup>	[198]
Ru/HNT <sup>(3)</sup>	0.167	3	80	1873	H <sub>2</sub> O	1:1	13	1461 ч <sup>-1</sup>	[163]
Ru/HNT-m	0.167	3	80	1416	H <sub>2</sub> O	1:1	23	1954 ч <sup>-1</sup>	[163]
Ru/HNT	0.33	3	80	1873	—	—	35	3933 ч <sup>-1</sup>	[163]
Ru/HNT-m	1	3	80	1416	—	—	54	2294 ч <sup>-1</sup>	[163]
Ru-Цеолит-Y	0.5	0.28	22	2420	Циклогексан	5:1	43	1040 ч <sup>-1</sup>	[167]
SiO <sub>2</sub> -X-(C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sup>(4)</sup>	1.2	0.1	60	50	<i>i</i> -PrOH	47:1	34	29 ч <sup>-1</sup>	[199]
Ru-SBA-15	2.5	3	35	750	—	—	100	625 ч <sup>-1</sup>	[200]
Ru-SBA-15	1.67	6	110	10000	—	—	100	4000 ч <sup>-1</sup>	[200]
Ru/SBA-15 (A) <sup>(5)</sup>	1.25	4	110	2000	—	—	99.6	1200 ч <sup>-1</sup>	[166]

Ru/Carb-SBA-15 (A) <sup>(5)</sup>	1.5	4	110	2000	—	—	99.8	1600 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/TMC (A) <sup>(5)</sup>	2	4	110	2000	—	—	99.9	1300 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/AC-1 (A) <sup>(5)</sup>	1.25	4	110	2000	—	—	53.4	500 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/AC-2 (A) <sup>(5)</sup>	0.45	4	110	2000	—	—	99.9	1600 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/Carb-SBA-15 (B) <sup>(5)</sup>	0.51	4	110	10000	—	—	99.9	22200 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/TMC (B) <sup>(5)</sup>	0.83	4	110	10000	—	—	99.9	19600 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/AC-1 (B) <sup>(5)</sup>	0.68	4	110	10000	—	—	99.9	12000 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/AC-2 (B) <sup>(5)</sup>	1	4	110	10000	—	—	99.9	14700 ч <sup>-1</sup>	[166]
Ru/MOF <sup>(6)</sup>	1	6	60	5000	—	—	82	4100 ч <sup>-1</sup>	[201]

(1) Активность рассчитана как отношение количества прореагировавшего бензола (моль) к количеству рутения в реакционной смеси (моль) в единицу времени (час)

(2) MMT - Монтмориллонит

(3) HNT – halloysite nanotubes, нанотрубки галлуазита

(4) SiO<sub>2</sub>-X-(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>2</sub> – силикагель, поверхность которого модифицирована функциональными группами с C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-заместителями.

(5) (A) – катализаторы, полученные восстановлением RuCl<sub>3</sub> в токе водорода при 400 °С; (B) – катализаторы, полученные термическим разложением-восстановлением RuCl<sub>3</sub> в токе азота при 900 °С.

Carb-SBA-15 – материал SBA-15, поверхность которого покрыта углеродным слоем

TMC – templated mesoporous carbon, углеродный мезопористый носитель.

AC1 – коммерчески доступный активированный уголь SAE SUPER производства фирмы NORIT (Сингапур)

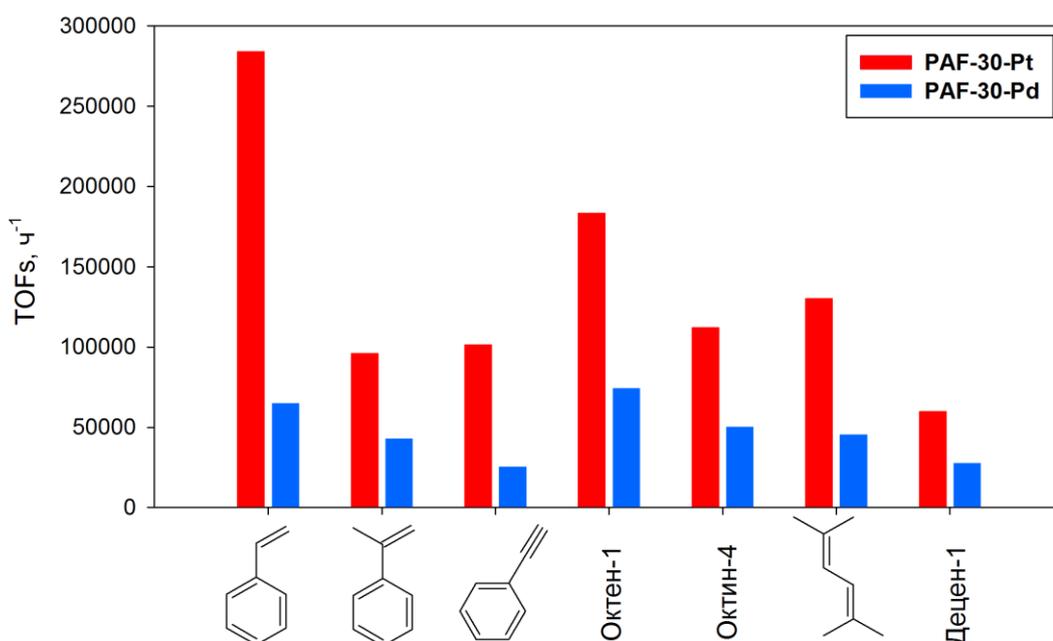
AC2 – гранулированный активированный уголь GCN 1240 производства фирмы NORIT (Сингапур)

(6) MOF – металло-органический каркас, полученный из La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты

#### 4.5.4. Гидрирование олефинов, алкинов, диенов в присутствии PAF-30-(Pd, Pt)

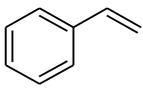
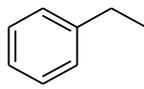
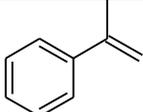
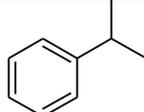
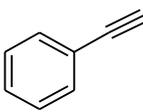
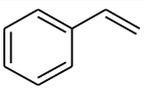
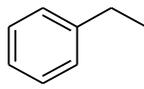
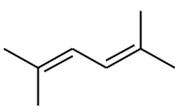
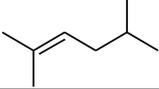
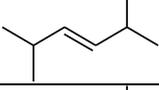
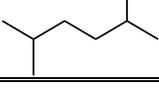
Продолжая изучение влияния ароматических каркасов на характеристики катализаторов гидрирования, мы синтезировали материалы PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Катализаторы были испытаны в гидрировании C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> непредельных соединений – олефинов, алкинов и диенов. Результаты экспериментов приведены в Рис. 80 и Таблица 11.

Катализатор PAF-30-Pt проявлял во всех случаях заметно большую активность по сравнению с катализатором PAF-30-Pd. Для платинового катализатора было характерно протекание исчерпывающего гидрирования субстратов: гидрирование олефинов проходило с преимущественным образованием соответствующих алканов, 2,5-диметилгексадиена-2,4 – с образованием 2,5-диметилгексана, стиролов – с образованием алкилбензолов. Исключением стали децен-1 и октин-4: в реакции с первым субстратом существенную долю продуктов занимают различные изомеры децена по положению двойной связи, в случае октина основным продуктом был *цис*-октен-4. Высокая доля изомеризации децена-1 связана с большой длиной молекулы субстрата и, как было показано на примере рутениевых катализаторов, лимитирующей стадией диффузии водорода к поверхности металла. Адсорбируясь на поверхности металла, децен-1 блокирует доступ водорода к металлу, из-за чего возрастает вероятность миграции двойной связи с последующей десорбцией субстрата в объём. Изомеры децена-1 вступают в реакцию гидрирования заметно хуже из-за затруднений при дальнейшей сорбции на поверхность металла в ограниченном пространстве пор носителя.



**Рис. 80.** Гидрирование непредельных субстратов на катализаторах PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Условия реакции: 1 мг катализатора, субстрат:металл = 27000:1 (мольн.), 1 МПа H<sub>2</sub>, 60 °C, 30 мин (стирол – 15 мин; метилстирол – 60 мин).

**Таблица 11.** Распределение продуктов гидрирования непредельных соединений на катализаторах PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Условия реакций приведены в подписи к Рис. 80

Субстрат	Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %	
		PAF-30-Pd	PAF-30-Pt
		22	55
		44	75
		13	34
		< 1	3
Октен-1	Октан	38	71
	<i>транс</i> -октен-2	34	8
	<i>цис</i> -октен-2	20	2
	<i>транс</i> -октен-4	1	1
	Остальные изомерные н-октены	5	3
Октин-4	<i>цис</i> -октен-4	24	40
	<i>транс</i> -октен-4	< 1	< 1
	Октан	< 1	< 1
		7	2
		15	8
		1	20
Децен-1	Декан	14	23
	Продукты изомеризации децена-1 через миграцию двойной связи	82	68

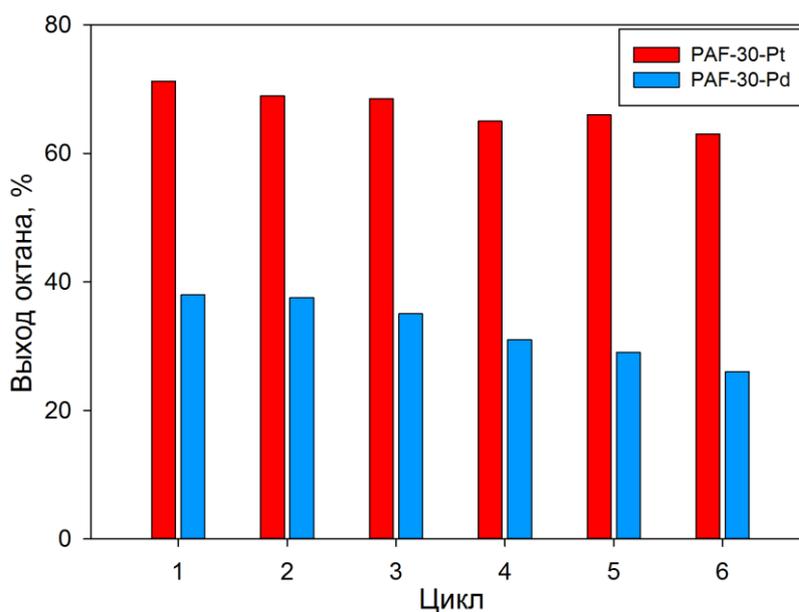
Гидрирование октина-4 демонстрирует описанный выше эффект: во-первых, гидрирование октина-4 протекает заметно хуже, чем аналогичного по размерам октена-1. Причина заключается в различной сорбционной способности молекул из-за различия в стерической доступности непредельных связей. Во-вторых, гидрирование октина-4 протекает с образованием только *цис*-октена-4 из-за блокирования алкильными хвостами субстрата доступа водорода к поверхности наночастиц. Подобный эффект наблюдается в меньшей степени в гидрировании фенилацетилена: получаемый на первой стадии гидрирования стирол

прочно связывается с поверхностью металла всей плоскостью молекулы из-за сопряжения двойной связи с бензольным кольцом [144,202], затрудняя адсорбцию водорода и дальнейшее гидрирование субстрата.

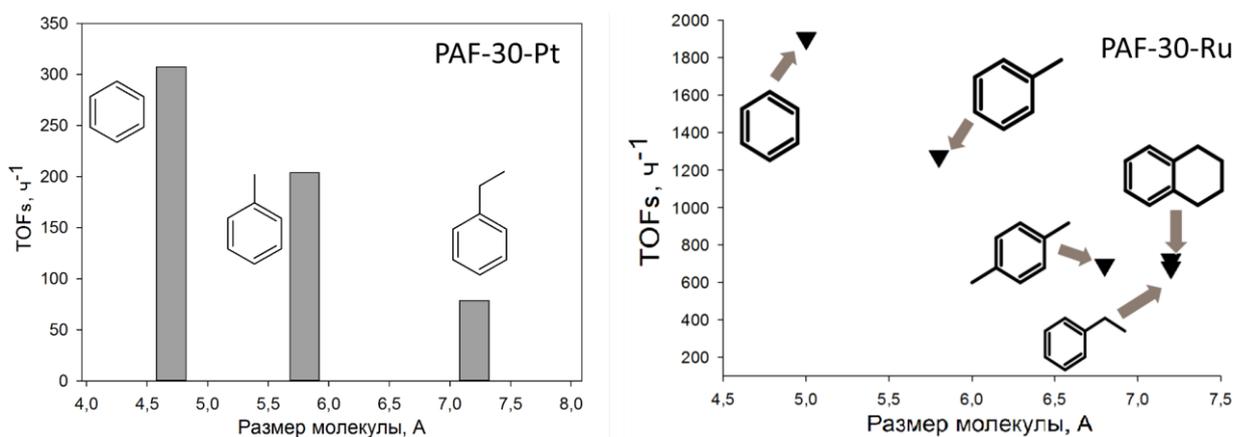
Палладиевые катализаторы проявляют меньшую активность, но большую селективность в реакциях гидрирования, особенно в превращении алкинов и диенов до олефинов [203,204]. Наиболее яркий пример – гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4: основной продукт реакции на катализаторе PAF-30-Pt – 2,5-диметилгексан, в то время как доля олефинов, 2,5-диметилгексена-2 и 2,5-диметилгексена-3, практически в 2 раза меньше. Для палладиевого катализатора PAF-30-Pd выход алкана не превышает 1%, а доля олефинов составляет 15 и 7% для 2,5-диметилгексена-2 и -3 соответственно.

Возможность повторного использования полученных катализаторов было исследовано на примере реакции гидрирования октена-1 (Рис. 81). В обоих случаях наблюдалось небольшое уменьшение активности катализатора, связанное по большей части с потерями катализатора в ходе процедуры декантации. После 6 циклов гидрирования конверсия октена-1 составляла 64% в случае платинового катализатора PAF-30-Pt и 28% для катализатора на основе палладия PAF-30-Pd. Таким образом, полученные катализаторы могут быть использованы повторно без существенной потери активности.

Платиновый катализатор PAF-30-Pt был испытан также в гидрировании моноароматических соединений – бензола, толуола, этилбензола (Рис. 82). Основными продуктами реакции были соответствующие производные циклогексана. Аналогично результатам,



**Рис. 81.** Повторное использование катализаторов PAF-30-Pt и PAF-30-Pd в гидрировании октена-1. Условия реакции: 1 мг катализатора, субстрат:металл = 27000:1 (мольн.), 1 МПа H<sub>2</sub>, 60 °С, 30 мин (стирол – 15 мин; метилстирол – 60 мин).



**Рис. 82.** Сравнение активностей катализаторов PAF-30-Pt и PAF-30-Ru в гидрировании ароматических субстратов различных размеров

полученным для рутениевых катализаторов, наблюдается падение выхода продукта гидрирования при увеличении размера молекулы субстрата. При этом стоит отметить, что данная зависимость носит обратный линейный характер для обоих типов катализаторов, что подчёркивает именно роль материала носителя в полученных результатах. Как отмечалось ранее, ароматические каркасы способствуют быстрой диффузии ароматических субстратов из объёма к поверхности металла. К сожалению, в случае катализаторов PAF-30-Pd и PAF-30-Pt данный эффект практически незаметен, а активность материалов в гидрировании коррелирует больше со стерической доступностью непредельной связи, чем с природой субстрата. Это связано с использованием немодифицированных носителей и, как следствие, с присутствием металла по большей части либо на поверхности частиц PAF или внутри пор приповерхностного слоя носителей, что было показано в главе 4.3.1. Таким образом, синтезированные катализаторы проявили высокую активность и стабильность в реакциях гидрирования непредельных соединений, но эффект ароматического каркаса PAF-30 был только в ограничении роста частиц металлов в приповерхностном слое носителя.

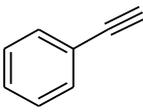
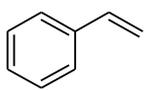
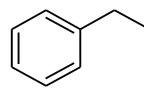
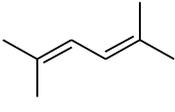
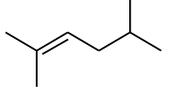
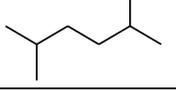
#### 4.5.5. Гидрирование олефинов, алкинов, диенов на PAF-20-Pd, PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd, PAF-20-SO<sub>3</sub>H-Pd

Известно, что модификация структуры углеродных носителей функциональными группами позволяет регулировать свойства получаемых в последствии катализаторов. Различные функциональные группы позволяют добиваться равномерного распределения металла по объёму носителя, управлять селективностью катализатора в выбранных процессах, стабилизировать наночастицы, закреплять металлокомплексы [144,205–207]. В случае пористых ароматических каркасов мы отмечали лучшую дисперсность получаемых наночастиц палладия в модифицированных -SO<sub>3</sub>H и -NH<sub>2</sub> – группами носителя, а также взаимодействие

между функциональными группами и поверхностью наночастиц. Данная глава посвящена изучению влияния природы функциональных групп в пористых ароматических каркасах на каталитические свойства получаемых на их основе материалов. В качестве объектов исследования были выбраны катализаторы PAF-20-Pd, PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd и PAF-20-SO<sub>3</sub>H-Pd, изучаемым каталитическим процессом – гидрирование олефинов, алкинов и диенов, описываемое в предыдущей главе. Результаты каталитических испытаний приведены в Таблица 12.

Необходимо отметить, что катализатор PAF-20-Pd в случае гидрирования ряда субстратов проявляет гораздо большую активность, чем катализатор PAF-30-Pd. Так, гидрирование фенилацетилена и октина-4 протекает на нём значительно быстрее, чем на катализаторе PAF-30-Pd. Более того, гидрирование октина-4 и октина-1 на нём протекает практически с одинаковым выходом соответствующих продуктов. Это, к сожалению, означает, что участие наночастиц палладия в порах PAF в данном случае минимально, катализ осуществляется за счёт кластеров металлов на поверхности носителя. Основными продукты гидрирования алкинов на катализаторе PAF-20-Pd были соответствующие олефины. Предполагается, что гидрирование олефина может подавляться при наличии в реакционной смеси алкина, что было продемонстрировано для палладиевых катализаторов при гидрировании гексина-2 [208].

**Таблица 12.** Распределение продуктов гидрирования непредельных соединений на катализаторах PAF-20-Pd, PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd и PAF-20-SO<sub>3</sub>H-Pd. Условия реакций: 1 мг катализатора, субстрат:металл = 27000:1 (мольн.), 1 МПа H<sub>2</sub>, 60 °С, 30 мин.

Субстрат	Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %		
		PAF-20-Pd	PAF-20-NH <sub>2</sub> -Pd	PAF-20-SO <sub>3</sub> H-Pd
		59 %	30 %	15%
		3 %	1 %	< 1%
Октин-1	Октен-1	66 %	26 %	нд
	Октан	2 %	4 %	нд
Октин-4	<i>цис</i> -октен-4	73 %	4 %	6 %
	<i>транс</i> -октен-2	8 %	< 1%	< 1%
Октен-1	<i>цис</i> -октен-2	8 %	< 1%	< 1%
	Октан	21 %	2 %	< 1%
		8 %	2 %	< 1%
		32 %	< 1%	< 1%

Палладий в катализаторах PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd и PAF-20-SOH<sub>3</sub>-Pd распределён равномерно по объёму носителя (см. Рис. 53), больших кластеров металла на поверхности частиц не наблюдается. Поэтому рассуждения о влиянии модифицированной структуры носителя на свойства катализаторов можно считать корректными.

Катализатор PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd проявил высокую активность только в реакции гидрирования терминальных алкинов. Выход продуктов реакции гидрирования октена-1, октина-4 и 2,5-диметилгексадиена-2,4 не превышает 5%, в то время как для октина-1 и фенилацетилена он составляет 26 и 30 % соответственно. Низкая активность катализатора в гидрировании октина-4 по сравнению с октином-1 обусловлена стерическими затруднениями при сорбции субстрата на поверхность наночастиц в порах PAF, что ещё раз доказывает присутствие палладия внутри материала ароматического каркаса.

Влияние амино-групп на свойства катализатора заключается в увеличении его селективности по природе субстрата, конкретно – по терминальным алкинам. Увеличивая электронную плотность на поверхности наночастиц палладия, амино-группы тем самым увеличивают энергию активации хемосорбции непредельных соединений. По-видимому, подобное увеличение энергетического барьера реакции оказывается достаточным для проявления материалом PAF-20-NH<sub>2</sub>-Pd в реакции гидрирования селективности по алкинам.

Другое объяснение наблюдаемому эффекту увеличения селективности палладиевых катализаторов по отношению к алкинам было дано в работе [209]. Авторы работы применили в гидрировании непредельных соединений палладиевый катализатор на основе модифицированного полиэтиленимином мезопористого оксида кремния. Катализаторы проявили высокую селективность при гидрировании алкинов до *цис*-алкенов. В работе полагают, что аминопolyмер конкурирует в адсорбции на активных центрах палладиевых частиц с алкенами, предотвращая гидрирование олефинов до алкенов.

#### 4.5.6. Гидродеароматизация на катализаторах PAF-(20,30)-Mo

Одно из направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности – удаление ароматических соединений из продуктов нефтепереработки для улучшения характеристик моторных топлив. Традиционные промышленные катализаторы деароматизации – сульфиды молибдена и вольфрама, промотированные кобальтом и никелем [210–213]. В отличие от катализаторов на основе благородных металлов, сульфидные катализаторы устойчивы к действию сернистых соединений и способны участвовать не только в реакциях гидрирования, но и в реакциях гидродесульфуризации, крекинга, деаминирования, изомеризации. При этом свойства данных катализаторов сильно зависят от природы солей металлов, строения и состава материала носителя, степени промотирования никелем и кобальтом [214–217]. В частности, катализаторы на основе вольфрама, полученные путем *in situ* разложения из соответствующих тиосолей, проявляют большую активность по сравнению с катализаторами, синтезированными с помощью сульфидирования нанесенных оксосоединений металлов [218,219], а кислотность материала носителя определяет возможность протекания гидрокрекинга [220].

Полученные материалы PAF-20-Mo(A,B), PAF-30-Mo(A) могут быть использованы для создания сульфидных катализаторов гидродеароматизации: молибден равномерно распределён по объёму носителя в виде высокодисперсных частиц, а ароматическая структура пористых ароматических каркасов способствует быстрой диффузии ароматических субстратов к поверхности наночастиц металлов. Для получения активной сульфидной фазы в реакционную смесь добавляли сульфидирующий агент – серу. Изучение активности катализаторов в реакции деароматизации проводили на модельных субстратах – нафталине, 1- и 2-метилнафталине и бифениле.

Каталитическая конверсия бициклических ароматических углеводородов протекает с образованием соответствующих тетралинов и декалинов – продуктов гидрирования (Рис. 84). Продуктов крекинга С-С связей обнаружено не было, что хорошо согласуется с отсутствием

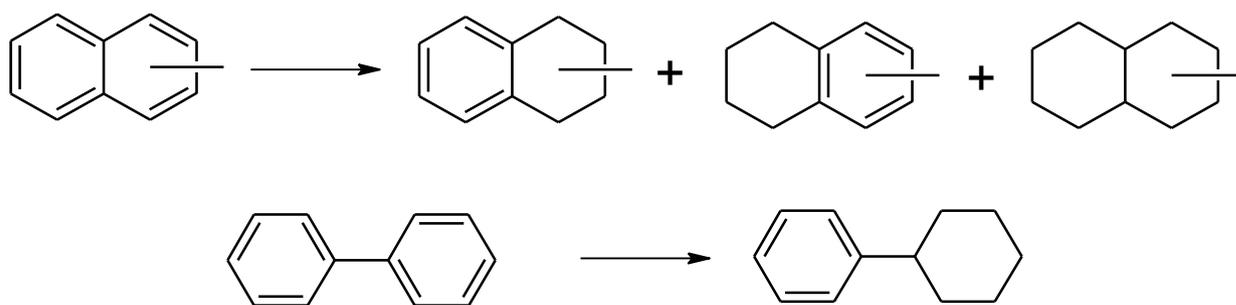
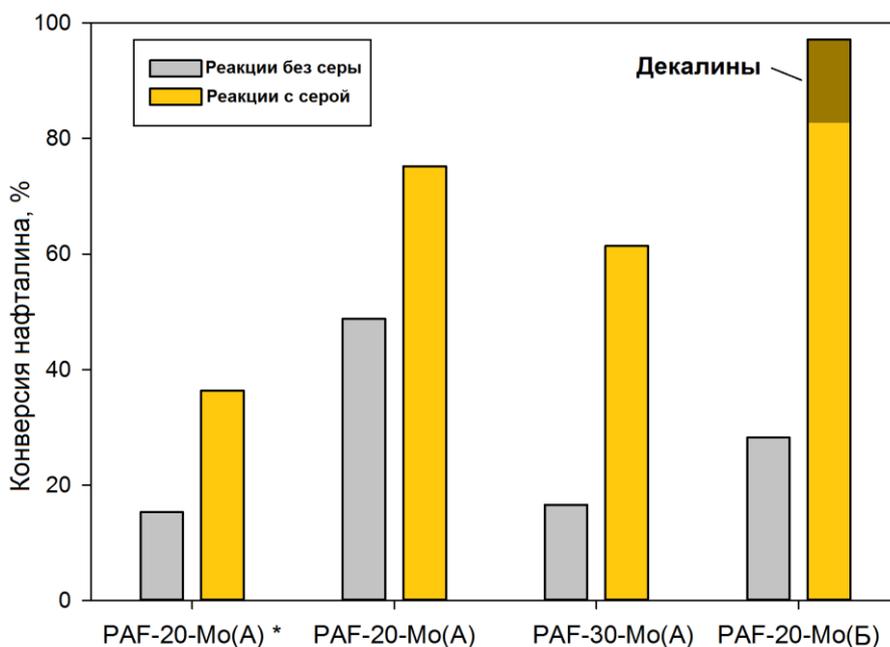


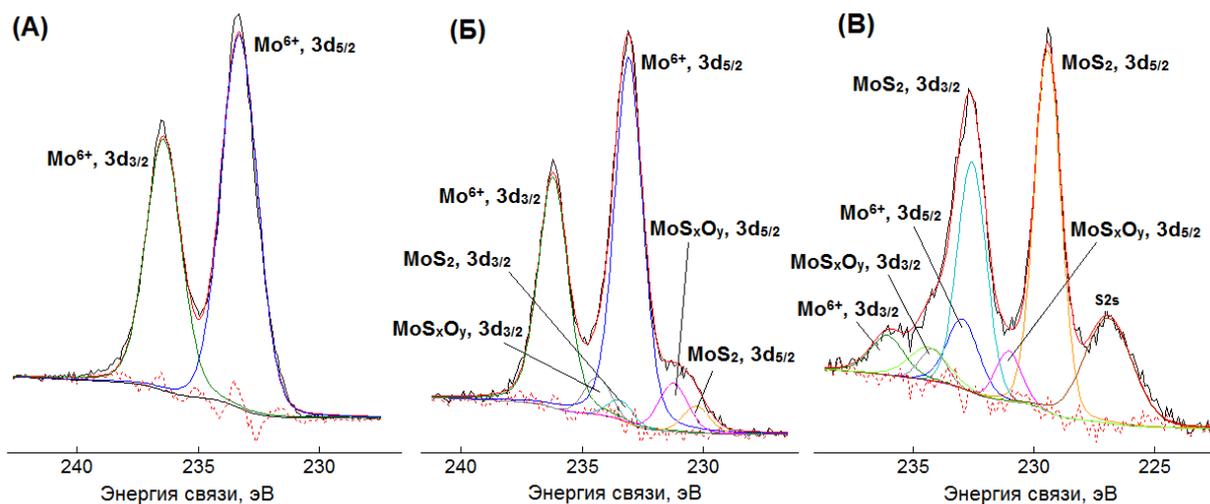
Рис. 83. Гидрирование нафталинов и бифенила на катализаторах типа PAF-Mo



**Рис. 84.** Гидрирование нафталина в присутствии материалов PAF-20-Mo(A, Б), PAF-30-Mo(A). Условия реакции: растворитель (бензол или гексадекан) – 2мл, нафталин (80 мг), катализатор (50 мг), сера (80 мг, в экспериментах с добавлением серы), 5 МПа  $H_2$ , 380 °С, 5 ч.

кислотных центров в материале носителя. Реакции в среде бензола проходят с меньшими выходами, чем реакции в среде гексадекана. Это связано со стерическими затруднениями при диффузии молекулы гексадекана в поры носителя и, таким образом, большей доступностью каталитически активных центров и отсутствием диффузионных ограничений для молекул нафталина. Наибольшую активность проявил катализатор PAF-20-Mo(Б) с самым высоким содержанием металла: в реакции с его использованием была достигнута полная конверсия нафталина до тетралина и декалинов. Однако, наибольшее значение TOF было получено для катализатора PAF-30-Mo(A), что связано с использованием в качестве носителя материала с большим диаметром пор.

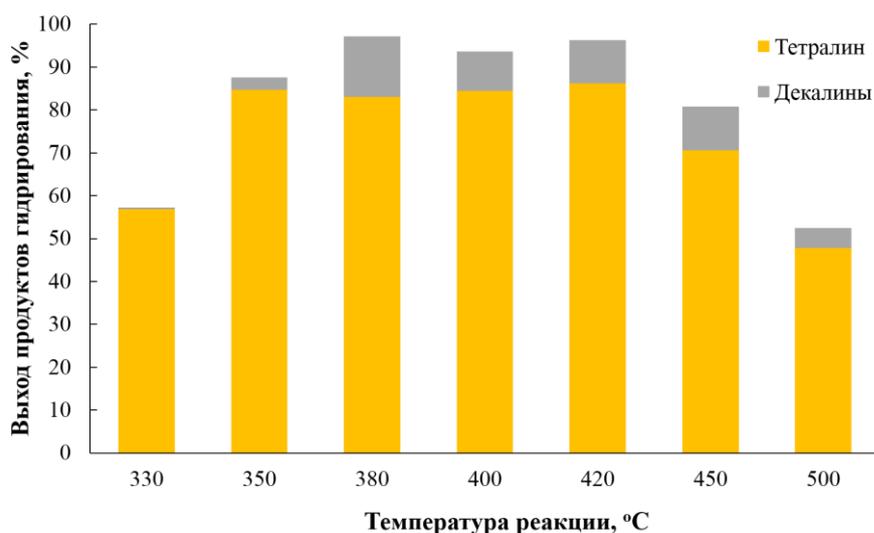
Интересно отметить, что материалы проявляют активность в гидрировании нафталина и без добавления серы. Для изучения причины данного явления катализатор PAF-20-Mo(Б) был изучен методом РФЭС до и после проведения каталитических реакций с добавлением серы и в её отсутствии (Рис. 85). После реакции без добавления серы катализатор также содержит небольшое количество сульфидной фазы  $MoS_2$ . Мы полагаем, что это связано с содержанием в нафталине небольшого количества бензотиофена, выступающего в качестве сульфидирующего агента.



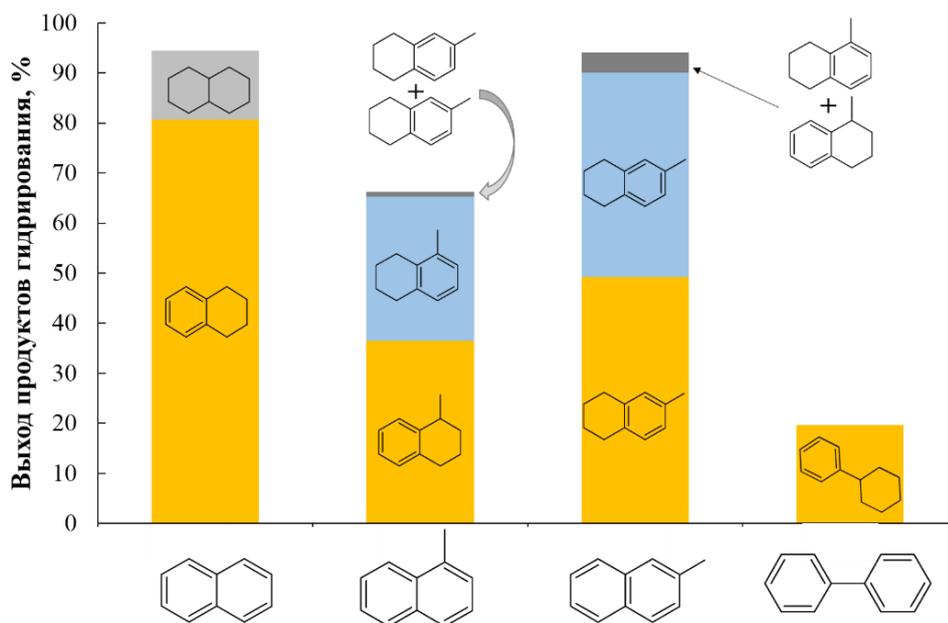
**Рис. 85.** Спектры РФЭС катализатора PAF-20-Mo(B) до реакции (А), после реакции гидрирования нафталина без серы (Б) и в присутствии серы (В).

Для полученных катализаторов было изучено влияние температуры проведения реакции на распределение продуктов гидрирования (Рис. 86). Наибольшая каталитическая активность наблюдается при проведении реакции в температурном диапазоне 350–420°C, причем с увеличением температуры возрастает доля декалинов. Уменьшение выходов продуктов реакции при температуре 330°C объясняется снижением скорости процесса гидрирования нафталина, а для реакций при температурах выше 450°C – термодинамическими особенностями равновесия в системе тетралин-нафталин.

Также катализатор PAF-20-Mo(B) был испытан в реакциях гидрирования метилнафталинов и бифинела (Рис. 87). Ожидается, с ростом размера субстрата наблюдается снижение



**Рис. 86.** Распределение продуктов гидрирования нафталина в присутствии катализатора PAF-20-Mo(B) в температурном интервале 330–500°C. Условия реакции: гексадекан (2мл), нафталин (80 мг), PAF-20-Mo(B) (50 мг), сера (80 мг), 5 МПа H<sub>2</sub>, 5 ч.



**Рис. 87.** Распределение продуктов гидрирования ароматических субстратов в присутствии катализатора PAF-20-Mo(Б). Условия реакции: гексадекан (2мл), субстрат (624 ммоль), PAF-20-Mo(Б) (50 мг), сера (80 мг), 5 МПа  $H_2$ , 380 °С, 5 ч.

выхода продуктов гидрирования. Наименьшая конверсия была получена для бифенила (20%), в то время как нафталин с количественными выходами гидрируется до тетралина и декалинов. Основными продуктами гидрирования в случае метилнафталинов были метилтетралины, причем соотношение продуктов гидрирования по замещенному и незамещенному кольцу примерно одинаковое.

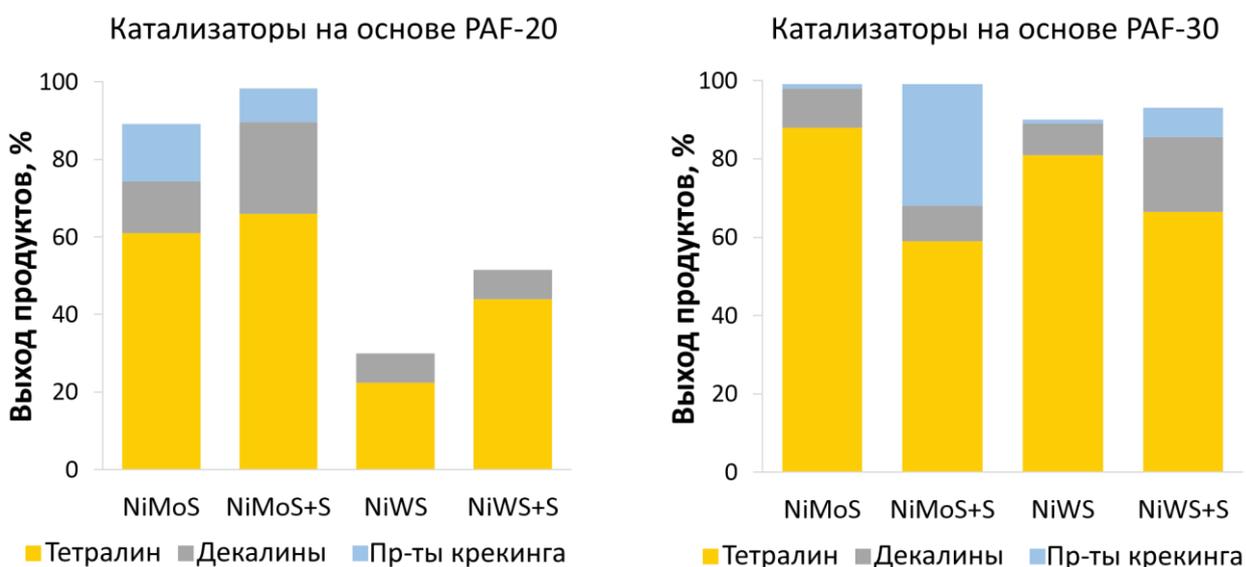
Таким образом, мезопористые ароматические каркасы могут быть успешно применены для иммобилизации карбонила молибдена и дальнейшего синтеза сульфидных катализаторов гидродеароматизации. Применение пористых ароматических каркасов позволило получить наноразмерные, равномерно распределённые по объёму катализатора частицы молибдена, дополнительно стабилизированные структурой носителя.

#### 4.5.7. Гидропроцессы на биметаллических сульфидных катализаторах PAF-(20,30)-Ni(Mo,W)S

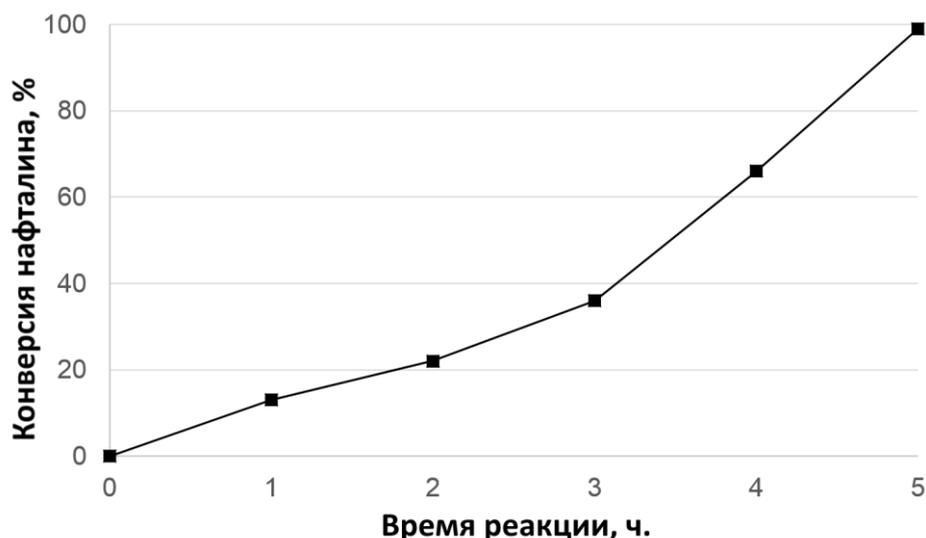
В предыдущей главе были описаны катализаторы типа PAF-Mo, полученные нанесением карбонила кобальта на материал пористых ароматических каркасов. Катализаторы были активны в гидрировании биароматических соединений – нафталинов и бифенила. Было показано, что активной фазой в катализаторах выступает сульфид молибдена  $MoS_2$ , образующийся в ходе сульфидирования *in situ* в ходе реакции. Для облегчения формирования сульфидной фазы непосредственно в порах PAF были синтезированы катализа-

торы PAF-(20,30)-Ni(Mo,W)S пропиткой материалов PAF тиосолей никеля-молибдена и никеля-вольфрама. В этом случае металл изначально связан с атомами серы, благодаря чему образование сульфидной фазы состава  $Ni_x(W/Mo)_yS_{x+2y}$  протекает легче. Аналогично материалам типа PAF-Mo, биметаллические сульфидные катализаторы PAF-Ni(Mo/W)S были испытаны в реакции гидрирования конденсированных ароматических соединений. Была также изучена активность данных катализаторов в процессе десульфуризации. Кроме того, было исследовано влияние добавления в реакционную смесь материала PAF-AlCl<sub>3</sub> на протекание кислотно-катализируемых гидропроцессов – крекинга, изомеризации, деалкилирования. Реакции проводили с использованием нафталина, замещённых нафталинов, бензотиофена в качестве модельных субстратов и реального углеводородного сырья – лёгкого газойля каталитического крекинга, предоставленного ООО «Газпром нефтехим Салават».

Гидроконверсия нафталина на катализаторах типа PAF-NiMeS проходит с образованием тетралина и декалина в качестве основных продуктов реакции (Рис. 88). Как и в случае рутениевых катализаторов, материалы на основе носителя PAF-30 были активнее, чем катализаторы на основе носителя PAF-20. Катализаторы проявили высокую активность и в отсутствие сульфидирующего агента (серы) в реакционной смеси, однако его добавление повышало активность катализаторов. В ряде случаев продуктами реакции были различные алкилбензолы и метилинданы – продукты кислотно-катализируемых процессов изомеризации и крекинга. Точная причина подобной активности требует уточнения.



**Рис. 88.** Гидрирование нафталина в присутствии биметаллических сульфидных катализаторов. Условия реакции: бензол (2мл), нафталин (80 мг), катализатор (50 мг), сера (50 мг, в экспериментах с добавлением серы), 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С, 5 ч.



**Рис. 89.** Кинетика гидрооблагораживания нафталина в присутствии катализатора PAF-30-NiMoS. Условия реакции: бензол (2мл), нафталин (80 мг), PAF-30-NiMoS (50 мг), сера (50 мг), 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С.

Катализатор PAF-30-NiMoS был выбран для исследования кинетики процесса гидрооблагораживания нафталина (Рис. 89). Исходя из кинетической кривой реакции, можно сделать вывод о близком к нулевому порядку реакции по субстрату. Также можно отметить наличие индукционного периода, выраженного в росте скорости реакции с течением времени. Подобный индукционный период может быть связан с процессами образования активной фазы внутри пор ароматического каркаса в ходе реакции, либо с процессами деструкции каркаса и, как следствие, большей доступностью частиц биметаллических сульфидов для молекул субстрата.

Протекание процессов крекинга, изомеризации и деалкилирования требует наличия в структуре носителя кислотных центров, отсутствующих в пористых ароматических каркасах. Поэтому для получения повышения эффективности крекинга к катализаторам типа PAF-NiMeS добавили катализатор PAF-AlCl<sub>3</sub>. Оценку влияния добавки проводили на примере реакции гидроконверсии нафталина. Результаты каталитических экспериментов представлены в Таблица 13 и Таблица 14.

Добавление катализатора PAF-20-AlCl<sub>3</sub> действительно способствует увеличению выхода продуктов крекинга в реакции гидроконверсии нафталина: резко возрастает выход C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-бензолов и лёгких алканов крекинга, частично остающихся в растворе после реакции. Также возрастает доля продуктов конденсации углеводородов, в том числе алкилнафталинов и бифенила. Последний образуется при крекинге материала носителя. Наибольшая конверсия нафталина в продукты реакции происходит при добавлении в систему серы, способствующей образованию активной сульфидной фазы. Каталитические системы как на основе молибдена

**Таблица 13.** Распределение продуктов реакции гидроконверсии нафталина в присутствии катализаторов PAF-20-NiMoS и PAF-20-AlCl<sub>3</sub>. Условия реакции: бензол (2мл), нафталин (80 мг), PAF-20-NiMoS (50 мг), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (17.3 мг или 50 мг) сера (50 мг, в реакциях с добавлением) серы, 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С.

Продукт реакции	PAF-NiMoS	PAF-NiMoS + S (1:1 масс.)	PAF-AlCl <sub>3</sub> PAF-NiMoS (1:1 масс.)	PAF-AlCl <sub>3</sub> + PAF-NiMoS + S (1:1:1 масс.)	PAF-AlCl <sub>3</sub> + PAF-NiMoS (1:3 масс.)	PAF-AlCl <sub>3</sub> + PAF-NiMoS + S (1:3:3 масс.)
Нафталин	11%	4%	71%	8%	48%	3%
Тетралин	61%	67%	8%	52%	32%	64%
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> алканы	1%	След. кол-ва	4%	11%	5%	9%
Толуол, этилбензол, ксилолы	2%	1%	6%	11%	4%	5%
C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> -бензолы	7%	5%	5%	5%	3%	5%
Декалины, инданы	18%	23%	След. кол-ва	3%	След. кол-ва	6%
Продукты конденсации	След. кол-ва	След. кол-ва	6%	10%	7%	8%

**Таблица 14.** Распределение продуктов реакции гидроконверсии нафталина в присутствии катализаторов PAF-20-NiWS и PAF-20-AlCl<sub>3</sub>. Условия реакции: бензол (2мл), нафталин (80 мг), PAF-20-NiWS (50 мг), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (17.3 мг или 50 мг) сера (50 мг, в реакциях с добавлением) серы, 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С.

Продукт реакции	PAF-NiWS	PAF-NiWS + S (1:1)	PAF-AlCl <sub>3</sub> PAF-NiWS (1:1)	PAF-AlCl <sub>3</sub> + PAF-NiWS + S (1:1:1)	PAF-AlCl <sub>3</sub> + PAF-NiWS (1:3)	PAF-AlCl <sub>3</sub> + PAF-NiWS + S (1:3:3)
Нафталин	70%	48%	75%	8%	62%	2%
Тетралин	22%	45%	3%	55%	25%	59%
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> алканы	След. кол-ва	След. кол-ва	4%	11%	5%	8%
Толуол, этилбензол, ксилолы	След. кол-ва	След. кол-ва	5%	10%	4%	9%
C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> -бензолы	След. кол-ва	След. кол-ва	6%	4%	1%	7%
Декалины, инданы	8%	7%	След. кол-ва	2%	След. кол-ва	7%
Продукты конденсации	След. кол-ва	След. кол-ва	6%	10%	3%	8%

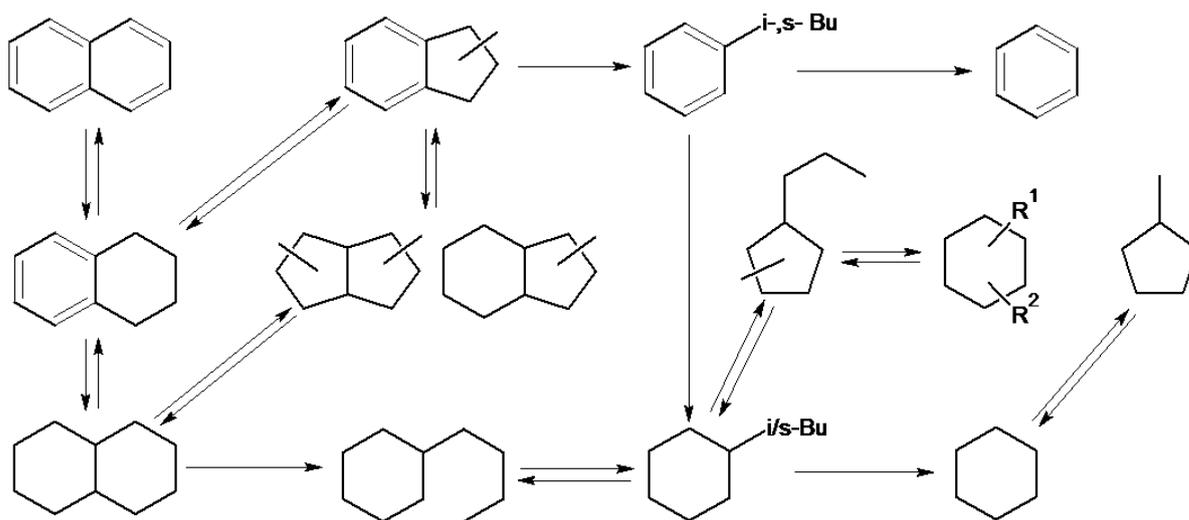


Рис. 90. Общая схема протекания процесса гидроконверсии нафталина

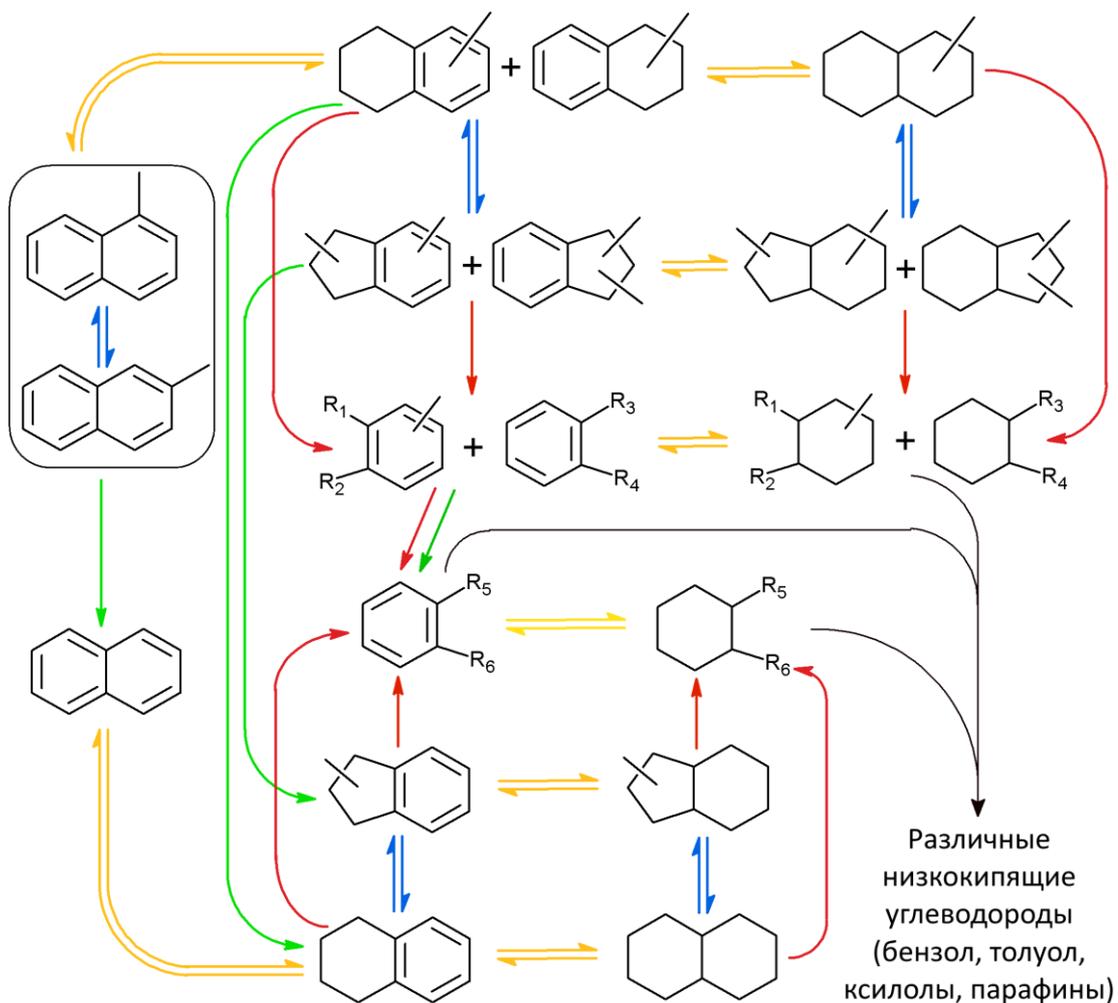


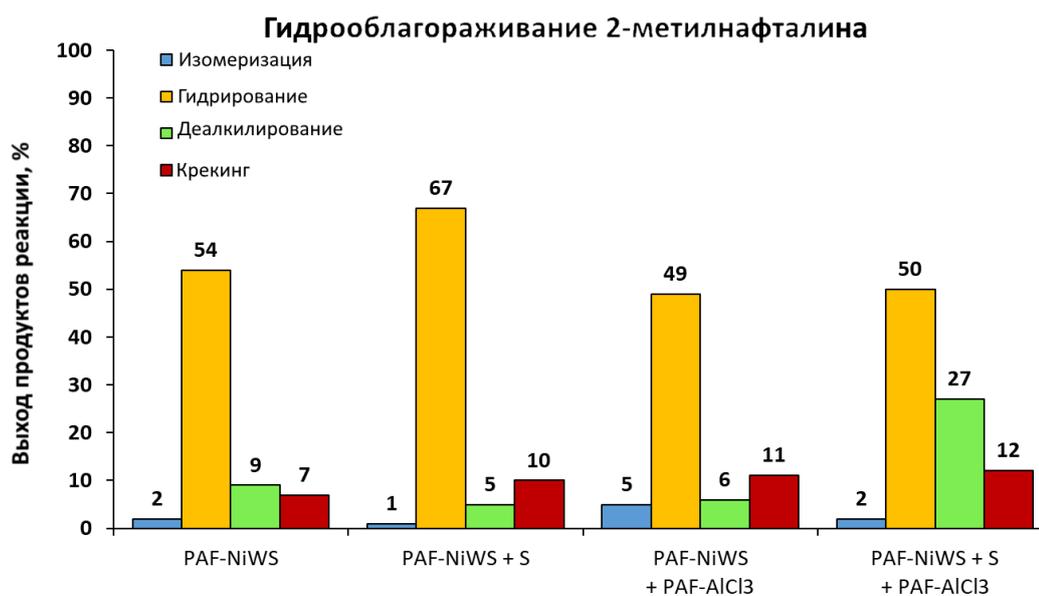
Рис. 91. Общая схема конверсии метилнафталинов в продукты гидроконверсии. Желтые стрелки - реакции гидрирования; красные - крекинга; синие – изомеризации; зелёные – деалкилирования.

(AlCl<sub>3</sub> – NiMoS), так и на основе вольфрама (AlCl<sub>3</sub> – NiWS) проявляют высокую активность, позволяя проводить практически количественную конверсию нафталина в продукты гидрирования-гидрокрекинга.

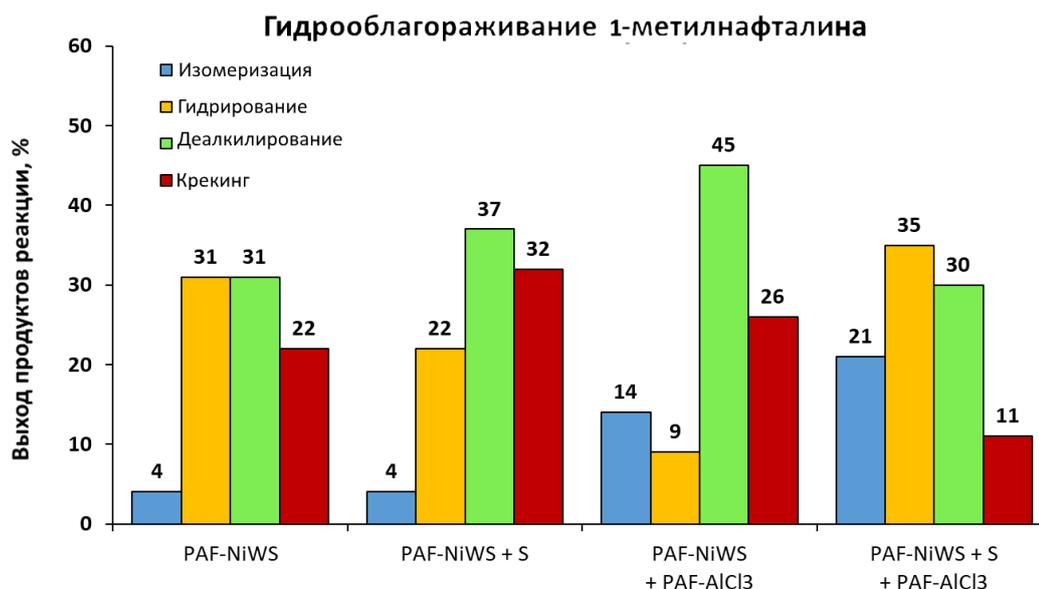
Исходя из общей схемы протекания процесса крекинга (Рис. 90), основными продуктами реакции могут быть различные С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>-бензолы, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, лёгкие углеводороды крекинга, частично растворенные в среде, декалины и метилинданы, а также продукты конденсации и продукты деструкции каркаса. Уменьшение количества PAF-20-AlCl<sub>3</sub> в системе приводит к уменьшению доли продуктов крекинга, в то время как отношение продуктов изменяется в узком интервале значений. Однако, уменьшение количества вводимого в систему PAF-20-AlCl<sub>3</sub> также ведёт к увеличению общей конверсии нафталина в продукты реакции, что может быть объяснено уменьшением общего количества носителя в системе и, таким образом, большей вероятностью диффузии субстрата к наночастицам сульфидов Ni-Me-S.

Полученные каталитические системы были испытаны в гидроконверсии замещённых нафталинов. В отличие от гидрирования-гидрокрекинга нафталина, в реакциях с данными субстратами возможно протекание процессов деалкилирования (Рис. 91). Результаты каталитических испытаний приведены на Рис. 92, Рис. 93 и Рис. 94.

Для 2-метилнафталина в присутствии PAF-20-NiWS в большей степени протекает гидрирование до метилтетралинов и метилинданов (Рис. 92). Введение PAF-20-AlCl<sub>3</sub> увеличивает количество образующихся продуктов крекинга и изомеризации. Наибольший выход



**Рис. 92.** Гидрооблагораживание 2-метилнафталина в присутствии PAF-20-NiWS. Условия реакции: ундекан (2мл), 2-метилнафталин (100 мг), PAF-20-NiWS (50 мг), сера (50 мг, в экспериментах с добавлением серы), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (50 мг) 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С, 8 ч.

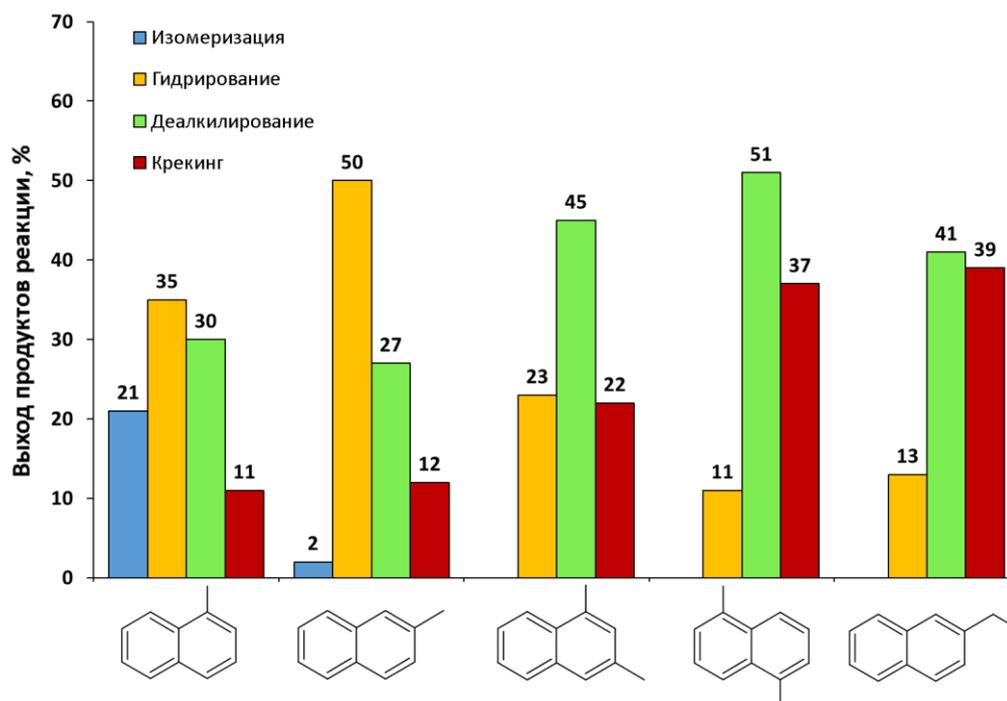


**Рис. 93.** Гидрооблагораживание 1-метилнафталина в присутствии PAF-20-NiWS. Условия реакции: ундекан (2мл), 1-метилнафталин (100 мкл), PAF-20-NiWS (50 мг), сера (50 мг, в экспериментах с добавлением серы), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (50 мг) 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С, 8 ч.

продуктов кислотно-катализируемых процессов достигается при введении в реакционную смесь одновременно серы и PAF-20-AlCl<sub>3</sub>. В случае конверсии 1-метилнафталина преобладают продукты изомеризации, деалкилирования и гидрокрекинга (Рис. 93). Добавление серы к PAF-20-NiWS увеличивает количество продуктов крекинга и деалкилирования, а PAF-20-AlCl<sub>3</sub> – продуктов изомеризации.

В случае гидроконверсии диметилнафталинов в присутствии каталитической системы PAF-20-NiWS, PAF-20-AlCl<sub>3</sub> и серы (Рис. 94) преобладают продукты деалкилирования, в меньшей степени – изомеризации и крекинга. Однако, стоит отметить, что для 1,5-диметилнафталина доля процессов деалкилирования и крекинга больше, чем для 1,3-диметилнафталина. В случае реакции с 2-этилнафталином наблюдается преобладание продуктов крекинга и деалкилирования. Исходя из этого, можно сделать несколько выводов.

- Увеличение длины алкильного заместителя увеличивает вероятность крекинга углеродной цепи данного заместителя;
- α-замещённые нафталины склонны к участию в процессах деалкилирования и крекинга, что может быть связано с стерической затруднённой субстратов. Пористые ароматические каркасы могут выступать в качестве «буфера» алкильных заместителей, способствуя протеканию реакции трансалкилирования;
- В присутствии в PAF-20-AlCl<sub>3</sub> процессы деалкилирования и гидрокрекинга протекают значительно быстрее, чем процессы гидрирования.

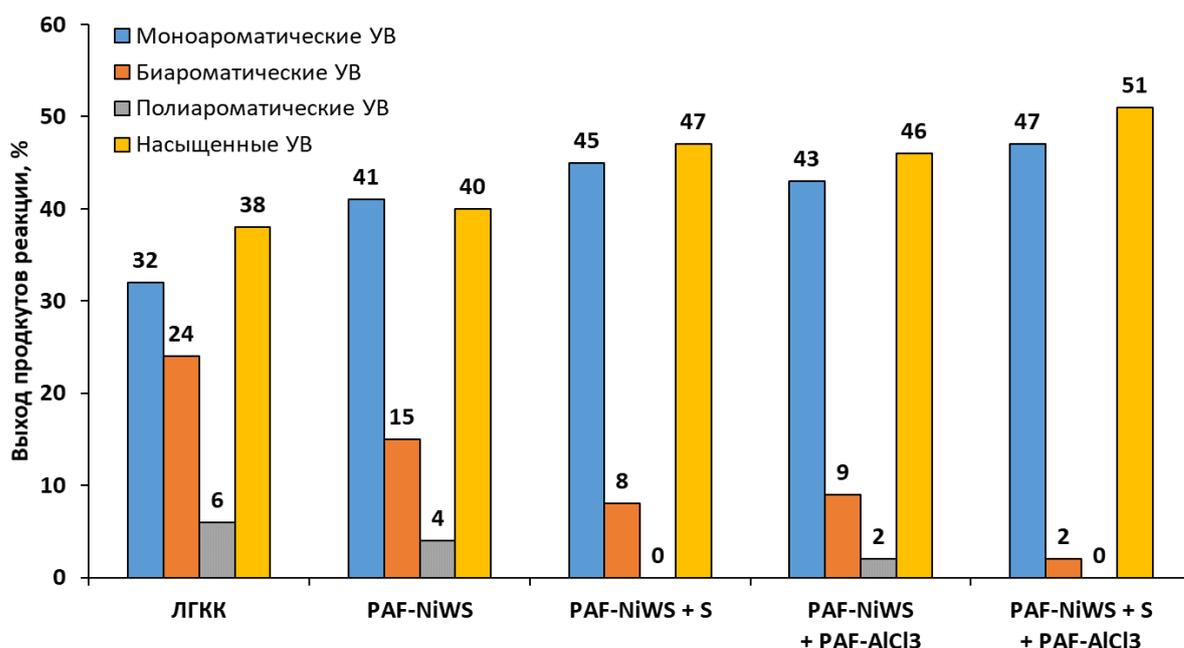


**Рис. 94.** Гидрооблагораживание алкилнафталинов в присутствии PAF-20-NiWS, PAF-20-AlCl<sub>3</sub> и серы. Условия реакции: ундекан (2мл), PAF-20-NiWS (50 мг), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (50 мг), сера (50 мг), субстрат:катализатор = 25:1, 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С, 8 ч

Биметаллические Ni-W и Ni-Mo сульфидные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов были испытаны в гидрооблагораживании лёгкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК). Данный тип углеводородного сырья получается в результате каталитического крекинга вакуумного газойля и тяжелых нефтяных остатков в псевдоожиженном слое катализатора и имеет границы кипения 120-380 °С. В состав ЛГКК входят различные ароматические углеводороды, по большей части биядерные (35-55%) и мооядерные (10-35%), в меньшем количестве – полиядерные ароматические углеводороды [221].

**Таблица 15.** Характеристики ЛГКК

Параметр	Значение
Содержание серы, ppm	3500
Содержание моноароматических углеводородов, %	32
Содержание биароматических углеводородов, %	24
Содержание полиароматических углеводородов, %	6
Общее содержание ароматических углеводородов, %	62
Доля бензиновой фракции (T <sub>кип</sub> < 180 °С), %	15
Доля дизельной фракции (T <sub>кип</sub> = 180-360 °С), %	72
Доля фракции вакуумного газойля (T <sub>кип</sub> > 360 °С), %	13

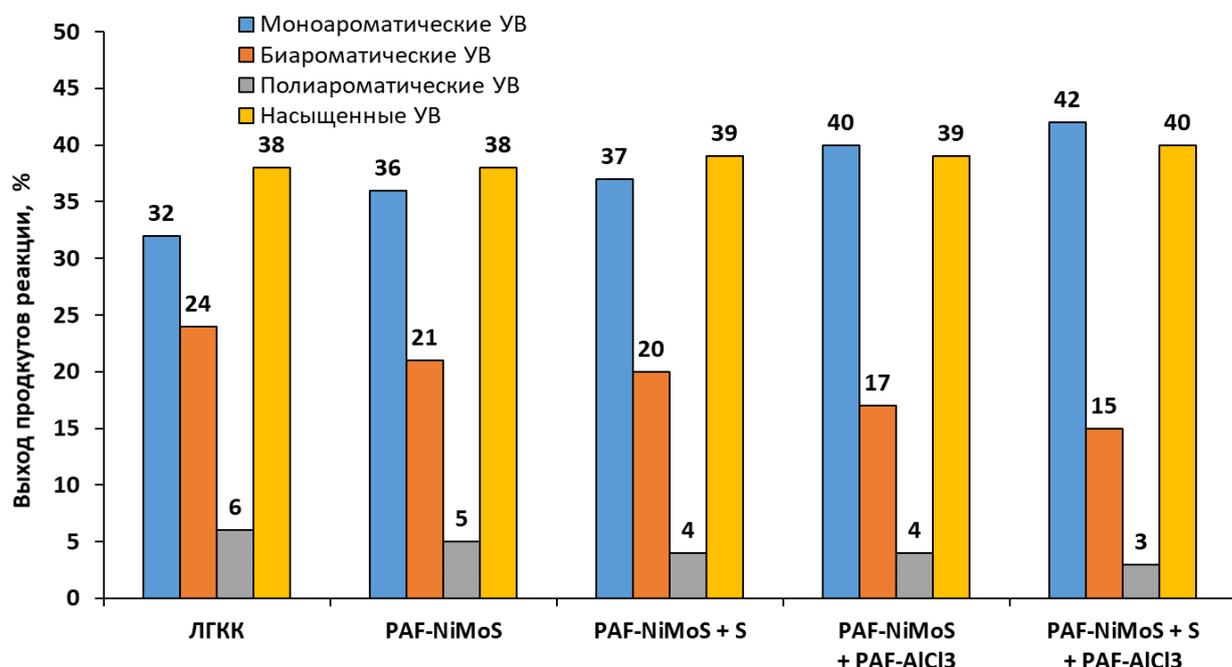


**Рис. 95.** Распределение ароматических углеводородов в продуктах гидрооблагораживания ЛГКК в присутствии катализатора PAF-20-NiWS. Условия реакции: ЛГКК (2 мл), PAF-20-NiWS (200 мг), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (100 мг), сера (200 мг), 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С, 8 ч

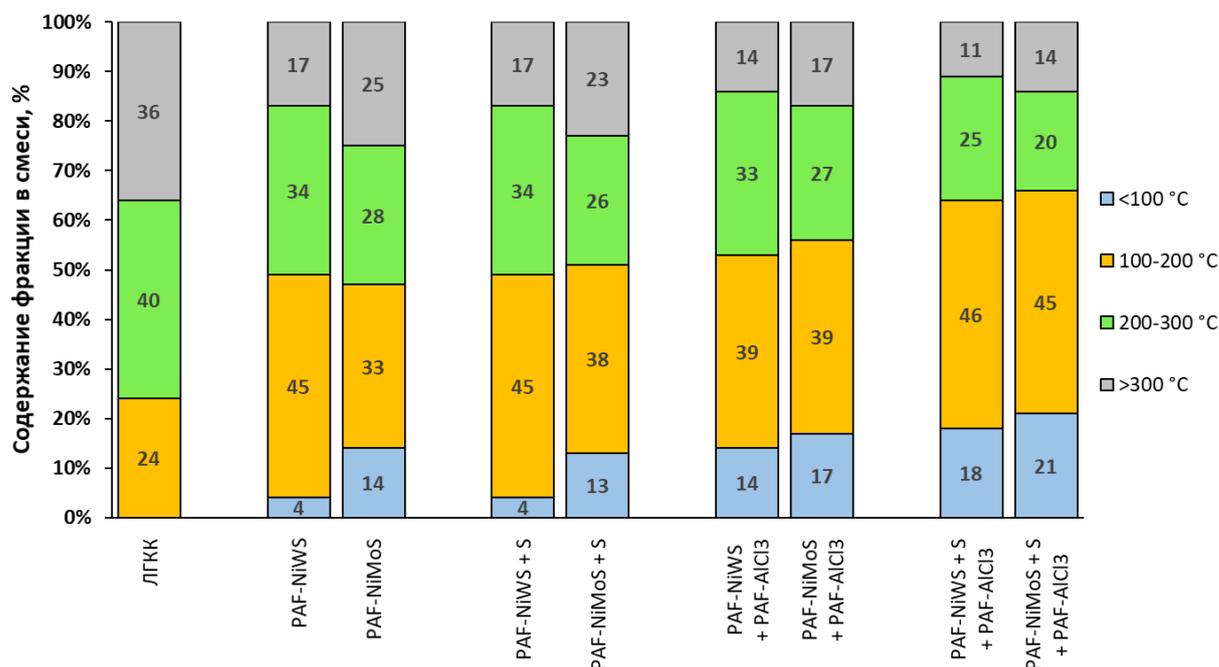
В состав ЛГКК также входят различные сернистые соединения – бензотиофены и дибензотиофены, содержание которых может достигать 25000 ppm. В данной работе был использован газойль каталитического крекинга, предоставленный ООО «Газпром нефтехим Салават». Характеристики газойля представлены в Таблица 15.

На Рис. 95, Рис. 96 и Рис. 97 представлены результаты каталитических испытаний с участием ЛГКК и материалов PAF-20-NiWS и PAF-20-NiMoS. Наименьшее содержание би- и полиароматических углеводородов получено для каталитических систем на основе вольфрама. В частности, применение каталитической системы PAF-20-NiWS + PAF-20-AlCl<sub>3</sub> + S позволяет добиваться наибольшей конверсии би- и полиароматических углеводородов в моноароматические и насыщенные углеводороды.

В случае экспериментов с каталитическими системами на основе молибдена не наблюдается существенного изменения содержания моно-, би- и полиароматических углеводородов в реакционной смеси. Добавление PAF-20-AlCl<sub>3</sub> способствует лишь небольшому снижению доли би- и полиароматических углеводородов. Однако, изменение фракционного состава смеси в сторону образования легкокипящих продуктов свидетельствует о протекании в системе процессов крекинга углеводородов. Таким образом, можно сделать вывод о большей активности вольфрамовых катализаторов в процессах гидродеароматизации и большей активности молибденовых катализаторов в процессах крекинга и деалкилирования. Полученные результаты соотносятся с приведёнными в литературе данными [222–224].



**Рис. 96.** Распределение ароматических углеводородов в продуктах гидрооблагораживания ЛГКК в присутствии катализатора PAF-20-NiMoS. Условия реакции: ЛГКК (2 мл), PAF-20-NiMoS (200 мг), PAF-20-AlCl<sub>3</sub> (100 мг), сера (200 мг), 5 МПа H<sub>2</sub>, 380 °С, 8 ч

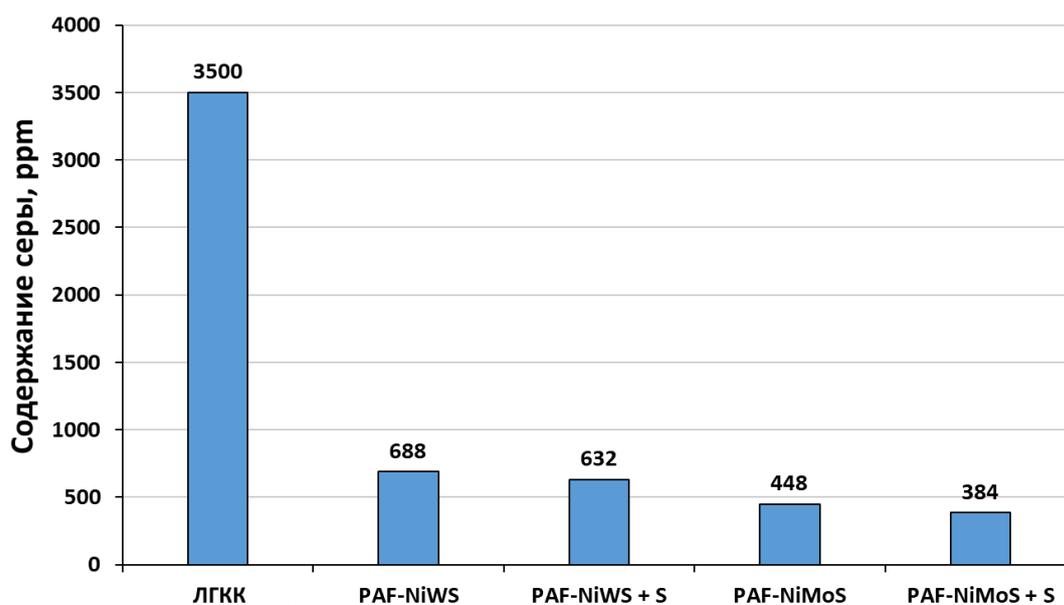


**Рис. 97.** Фракционный состав продуктов гидрооблагораживания ЛГКК

Фракционный состав продуктов гидрооблагораживания ЛГКК представлен на Рис. 97. Как для вольфрамовых, так и для молибденовых каталитических систем наблюдается уменьшение содержания высококипящих фракций и рост содержания лёгких фракций. В случае добавления серы в реакционную смесь выход лёгкокипящих фракций возрастает в

основном за счёт протекания процессов гидродеароматизации, а при добавлении PAF-20- $\text{AlCl}_3$  – за счёт протекания процессов крекинга и деалкилирования. Соотнося данные фракционного анализа смесей с содержанием в них ароматических соединений, можно заключить, что для вольфрамовых катализаторов вначале протекает гидрирование ароматических соединений, далее происходит их крекинг на кислотных центрах. Для молибденовых катализаторов реакция протекает в основном за счёт крекинга углеводородов ЛГКК с последующим гидрированием продуктов крекинга.

Была испытана активность катализаторов в реакции гидродесульфурзации ЛГКК (Рис. 98). Наилучшие результаты были получены для молибденового катализатора PAF-20-NiMoS, для которого степень десульфурзации достигала 90%. Применение вольфрамовых катализаторов позволяло снизить содержание серы в ЛГКК до 630-690 ppm, что говорит о меньшей активности вольфрамовых катализаторов в процессе гидродесульфурзации по сравнению с катализаторами на основе молибдена [222,225]



**Рис. 98.** Содержание сернистых соединений в ЛГКК и продуктах его гидрооблагораживания

Таким образом, каталитические системы на основе биметаллических Ni-Mo, Ni-W сульфидов, синтезированных *in situ* в порах ароматических каркасов, активны в гидропревращении ароматических углеводородов нафталинового ряда. Синтезированные катализаторы позволяют проводить гидродесульфурзацию, гидродеароматизацию и крекинг углеводородов лёгкого газойля каталитического крекинга, улучшая его характеристики. Установление всех особенностей влияния пористых ароматических каркасов на характеристики

синтезированных катализаторов – важная задача для будущих исследований. Исходя из полученных данных, можно сделать следующие выводы:

- Пористые ароматические каркасы могут быть использованы для создания биметаллических сульфидных катализаторов гидропроцессов. Структура пористых ароматических каркасов частично деградирует в ходе каталитического процесса за счёт роста наночастиц катализатора внутри пор носителя, что было подтверждено методом твердотельной ЯМР спектроскопии;
- Отсутствие кислотных центров в структуре PAF делает необходимым добавление кислотных катализаторов для более эффективного протекания процессов крекинга, изомеризации и деалкилирования. Одно из возможных решений – добавление в систему материала PAF-20-AlCl<sub>3</sub>, полученного пропиткой материала пористого ароматического каркаса хлоридом алюминия. Последний находится в материале в виде комплексов состава [Al<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sup>3x-y</sup>, образованных за счёт взаимодействия с материалом носителя;
- За счёт ограниченного пространства пор в ароматических каркасах стерически более затруднённые α-замещённые нафталины подвергаются реакциям изомеризации, деалкилирования и крекинга в большей степени, чем β-замещённые нафталины. Ароматические каркасы могут в этом случае также участвовать в реакциях трансалкилирования субстратов;

## 5. Основные результаты и выводы

- 1) Синтезированы пористые ароматические каркасы PAF-20 и PAF-30 на основе тетраис(п-бромфенил)метана и 1,4-фенилендиборной и 4,4'-бифенилдиборной кислот соответственно. Показано, что структура и свойства получаемых полимеров определяются строением используемых молекул-мономеров: в случае PAF-20 ребро элементарной алмазоподобной ячейки состоит из 3 последовательно соединенных друг с другом бензольных колец, из-за чего материал PAF-20 обладает большей площадью поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}} = 480 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но меньшим средним размером пор (4 нм). В случае же PAF-30 ребро элементарной ячейки состоит из 4 бензольных колец, из-за чего средний размер пор в материале больше (5 нм), но при этом площадь поверхности меньше ( $S_{\text{ВЕТ}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$ ).
- 2) Проведена модификация структуры носителя PAF-20 амино- и сульфо-группами. Содержание азота и серы в полученных носителях составило 4.8 % масс. и 8.9 % масс., что соответствует концентрациям 3.43 и 2.78 ммоль/г для  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{SO}_3\text{H}$  групп соответственно. На основе синтезированных носителей получены материалы, содержащие в порах носителей сульфо-группы, наночастицы рутения, палладия, платины, наночастицы и кластеры молибдена, иммобилизованные хлорид алюминия, тиосоли никеля-молибдена и никеля-вольфрама состава  $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$  и  $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]$  соответственно.
- 3) Исследованы физико-химические свойства полученных материалов. Показано, что благодаря ароматической природе, поры пористые ароматические каркасы способны стабилизировать наночастицы металлов. Эффективная иммобилизация соединений металлов возможна при наличии взаимодействия между источником металла и материалом органического каркаса. Так, в катализаторах на основе рутения, имеющего высокое сродство к ароматическим соединениям, металл распределён равномерно по объёму носителя, а средний размер частиц достигает 0.9 нм. В случае палладиевых катализаторов равномерное распределение и меньший размер частиц (до 3 нм) достигается в случае модифицированных амино- и сульфо-группами материалов, в то время как для немодифицированного материала наблюдается большое количество агломератов металла на поверхности носителя.
- 4) Установлено, что структура носителя и способ нанесения активной составляющей катализатора напрямую влияет на физико-химические свойства получаемых материалов: средний размер пор в носителе регулирует размер получаемых наночастиц металла и оказывает влияние на активность катализаторов за счёт создания стерических препятствий для диффузии больших молекул в поры носителя; введение функциональных групп в структуру ароматических каркасов позволяет эффективнее вводить в поры материала ионы и соли металлов, добиваясь равномерного распределения металла по объёму материала и большей дисперсности наночастиц; функциональные группы, кроме того, взаимодействуют с наночастицами металлов внутри пор носителя, оказывая влияние на активность и селективность катализаторов в выбранных процессах.

- 5) Впервые показано, что пористые ароматические катализаторы могут быть использованы для иммобилизации карбонильных соединений металлов VI группы на примере гексакарбонила молибдена. Ароматическая природа носителей способствовала эффективной сорбции металла за счёт взаимодействия между карбонилем молибдена и бензольными кольцами носителя, благодаря чему были получены высокодисперсные, равномерно распределённые по объёму носителя частицы молибдена среднего размера в 2.7 нм. Синтезированные катализаторы впервые были испытаны в высокотемпературных реакциях гидрирования ароматических соединений и проявили высокую активность в указанном процессе, позволяя с близкими к количественным выходам гидрировать нафталин и 2-метилнафталин до соответствующих тетралинов и декалинов.
- 6) На примере рутениевых катализаторов показано, что материалы на основе PAF обладают более высокой активностью в гидрировании ароматических углеводородов по сравнению с катализаторами на основе традиционных носителей. В частности, проведено сравнение с катализаторами на основе цеолита ZSM-12, впервые синтезированного в данной работе с применением в качестве темплата бромида диметилэтилэтаноламмония. Так, удельная активность катализатора PAF-20-Ru в гидрировании бензола составляет  $1652 \text{ ч}^{-1}$ , в то время как для катализатора ZSM-12-A-Ru данный показатель достигает  $880 \text{ см}^{-1}$ .
- 7) Впервые показано, что пористые ароматические каркасы могут быть использованы для иммобилизации кислот Льюиса с образованием структур с переносом заряда, а также для создания биметаллических сульфидных катализаторов гидропроцессов. Установлено, что благодаря высокой стабильности ароматических каркасов в ходе каталитической реакции гидрооблагораживания углеводородов происходит лишь частичная деструкция структуры материалов. Роль ароматических каркасов заключается в предотвращении агрегации наночастиц биметаллических сульфидов в процессе их формирования в порах PAF, участии в процессах dealкилирования и изомеризации замещённых нафталинов. Отсутствие кислотных центров в структуре PAF приводит к необходимости введения добавки PAF-20- $\text{AlCl}_3$ , способствующей протеканию кислотно-катализируемых процессов (крекинг, изомеризация, dealкилирование). Так, доля продуктов изомеризации и крекинга в процессе гидрирования нафталина на катализаторе PAF-20-NiMoS в присутствии серы – не более 6%, при добавлении в реакционную среду катализатора PAF- $\text{AlCl}_3$  – до 16%.
- 8) Синтезированные катализаторы проявили высокую активность в гидрооблагораживании реального нефтяного сырья: при гидрооблагораживании лёгкого газойля каталитического крекинга удалось достигнуть удаления 89% сернистых соединений, уменьшив их содержание с 3500 ppm до 384 ppm, снижения доли биароматических углеводородов с 24% до 2% и полного удаления полиароматических углеводородов. Таким образом, катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов могут быть использованы для гидрооблагораживания нефтяных фракций и топлив для улучшения их характеристик.

## 6. Список сокращений

- MOF** (*Metal organic frameworks*) – металл-органические каркасы
- bdc** (*benzene dicarboxylic acid*) – терефталевая кислота
- TMA, btc** (*trimesic acid / benzene-1,3,5-tricarboxylic acid*) – бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота
- COF** (*Covalent Organic Frameworks*) – ковалентные органические каркасы
- CTF** (*Covalent triazine frameworks*) – ковалентные триазиновые каркасы
- CMF** (*Conjugated microporous polymers*) – сопряжённые микропористые полимеры
- PAF** (*Porous aromatic frameworks*) – пористые ароматические каркасы
- EOF** (*Element organic frameworks*) – элемент-органические каркасы
- PIM** (*Polymers of intrinsic microporosity*) – полимеры внутренней микропористости
- POF** (*Porous Organic Frameworks*) – пористые органические полимеры
- POP** (*Porous organic polymers*) – пористые органические полимеры
- HCP** (*Hypercrosslinked polymers*) – сверхсшитые полимеры
- Acac** (*Acetylaceton*) – ацетилацетон
- COD** (*Cyclooctadiene*) – циклооктадиен
- Bpy** (*bipyridine*) – 2,2'-бипиридин
- SS CP/MAS NMR** (*Solid-State Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear magnetic resonance*) – ЯМР-спектроскопия твёрдого тела с применением метода вращения под магическим углом с переносом поляризации
- ВЕТ/БЭТ** – теория физической адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера
- ВЛН** – теория физической адсорбции Баррета-Джойнера-Халенды
- ДТА** – дифференциальный термический анализ
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия
- HRTEM** (*high-resolution transmission electron microscopy*) – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная микроскопия
- ГЖХ** – газо-жидкостная хроматография
- ВЭЖХ** – высокоэффективная жидкостная хроматография
- ЯМР** – ядерный магнитный резонанс
- NIST** – National Institute of Standards and Technology
- АЭС-ИСП** – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
- ЛГКК** – лёгкий газойль каталитического крекинга

## 7. Список литературы

1. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. S., K. K. U. Recommendations for the characterization of porous solids // *Pure Appl. Chem.* – 1994. – Vol. 66, № 8. – P. 1739–1758.
2. Eftekhari A., Fan Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 1. – P. 1001–1027.
3. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97, № 6. – P. 2373–2420.
4. Davis M.E. Ordered porous materials for emerging applications // *Nature.* – 2002. – Vol. 417. – P. 813–821.
5. Zhu G., Ren H. Porous organic frameworks: design, synthesis and their advanced applications. N/A. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, – 2015. 128 p.
6. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 10834–10843.
7. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature.* – 1992. – Vol. 359. – P. 710–712.
8. Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1993. № 8. – P. 680–682.
9. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – Vol. 63, № 4. – P. 988–992.
10. Vartuli J.C., Schmitt K.D., Kresge C.T., Roth W.J., Leonowicz M.E., McCullen S.B., Hellring S.D., Beck J.S., Schlenker J.L. Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications // *Chem. Mater.* – 1994. – Vol. 6, № 12. – P. 2317–2326.
11. Dubois M., Gulik-Krzywicki T., Cabane B. Growth of silica polymers in a lamellar mesophase // *Langmuir.* – 1993. – Vol. 9, № 3. – P. 673–680.
12. Karakassides M.A., Bourlinos A., Petridis D., Coche-Guerente L., Labbe P. Synthesis and characterization of copper containing mesoporous silicas // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10, № 2. – P. 403–408.
13. Naik S.P., Chiang A.S.T., Thompson R.W. Synthesis of Zeolitic Mesoporous Materials by Dry Gel Conversion under Controlled Humidity // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107, № 29. – P. 7006–7014.
14. Trewyn B.G., Slowing I.I., Giri S., Chen H.-T., Lin V.S.-Y. Synthesis and Functionalization

- of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 40, № 9. – P. 846–853.
15. Alothman Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials (Basel)*. – 2012. – Vol. 5, № 12. – P. 2874–2902.
  16. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // *Science*. – 1998. – Vol. 279, № 5350. – P. 548–552.
  17. Morris S.M., Fulvio P.F., Jaroniec M. Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 45. – P. 15210–15216.
  18. Li L.-L., Duan W.-T., Yuan Q., Li Z.-X., Duan H.-H., Yan C.-H. Hierarchical [gamma]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoliths with highly ordered 2D hexagonal mesopores in macroporous walls // *Chem. Commun.* – 2009. № 41. – P. 6174–6176.
  19. Cabrera S., El Haskouri J., Beltrán-Porter A., Beltrán-Porter D., Marcos M.D., Amorós P. Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO<sub>2</sub> // *Solid State Sci.* – 2000. – Vol. 2, № 5. – P. 513–518.
  20. Yun H.-S., Miyazawa K., Zhou H.S., Honma I., Kuwabara M. Synthesis of Mesoporous Thin TiO<sub>2</sub> Films with Hexagonal Pore Structures Using Triblock Copolymer Templates // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 18. – P. 1377–1380.
  21. Ciesla U., Schacht S., Stucky G.D., Unger K.K., Schüth F. Formation of a Porous Zirconium Oxo Phosphate with a High Surface Area by a Surfactant-Assisted Synthesis // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. – 1996. – Vol. 35, № 5. – P. 541–543.
  22. Ciesla U., Fröba M., Stucky G., Schüth F. Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide–Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 2. – P. 227–234.
  23. Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 10. – P. 2813–2826.
  24. Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks // *Nature*. – 1998. – Vol. 396. – P. 152.
  25. Antonelli D.M., Nakahira A., Ying J.Y. Ligand-Assisted Liquid Crystal Templating in Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieves // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35, № 11. – P. 3126–3136.
  26. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve Through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. – 1996. – Vol. 35, № 4. – P. 426–430.
  27. Kyotani T. Control of pore structure in carbon // *Carbon* – 2000. – Vol. 38, № 2. – P. 269–286.
  28. Lamond T.G., Marsh H. The surface properties of carbon—III the process of activation of carbons // *Carbon* – 1964. – Vol. 1, № 3. – P. 293–307.

29. Tamon H., Ishizaka H., Yamamoto T., Suzuki T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors // *Carbon* – 2000. – Vol. 38, № 7. – P. 1099–1105.
30. Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., Hulsey S.S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers // *J. Non. Cryst. Solids*. – 1992. – Vol. 145. – P. 90–98.
31. Gadkaree K., Jaroniec M. Pore structure development in activated carbon honeycombs // *Carbon* – 2000. – Vol. 38, № 7. – P. 983–993.
32. Ozaki J., Endo N., Ohizumi W., Igarashi K., Nakahara M., Oya A., Yoshida S., Iizuka T. Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend // *Carbon* – 1997. – Vol. 35, № 7. – P. 1031–1033.
33. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56.
34. Ryoo R., Joo S.H., Jun S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – Vol. 103, № 37. – P. 7743–7746.
35. Ryoo R., Ko C.H., Kruk M., Antochshuk V., Jaroniec M. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network? // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104, № 48. – P. 11465–11471.
36. Joo S.H., Jun S., Ryoo R. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1 // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – Vol. 44–45. – P. 153–158.
37. Kruk M., Jaroniec M., Joo S.H. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates // *J Phys. Chem. B* . – 2000. – Vol. 104, № 33. – P. 7960–7968.
38. Lee J., Yoon S., Oh S.M., Shin C.-H., Hyeon T. Development of a New Mesoporous Carbon Using an HMS Aluminosilicate Template // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12, № 5. – P. 359–362.
39. Kim S.-S., Pinnavaia T.J. A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves // *Chem. Commun.* – 2001. № 23. – P. 2418–2419.
40. Lee J., Kim J., Hyeon T. A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon // *Chem. Commun.* – 2003. № 10. – P. 1138–1139.
41. Fan J., Yu C., Gao F., Lei J., Tian B., Wang L., Luo Q., Tu B., Zhou W., Zhao D. Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42, № 27. – P. 3146–3150.
42. Pal N., Bhaumik A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 189–190. – P. 21–41.
43. Fang Y., Gu D., Zou Y., Wu Z., Li F., Che R., Deng Y., Tu B., Zhao D. A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, № 43. – P. 7987–7991.

44. Zhang F., Gu D., Yu T., Zhang F., Xie S., Zhang L., Deng Y., Wan Y., Tu B., Zhao D. Mesoporous Carbon Single-Crystals from Organic–Organic Self-Assembly // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 25. – P. 7746–7747.
45. Steinhart M., Liang C., Lynn G.W., Gösele U., Dai S. Direct Synthesis of Mesoporous Carbon Microwires and Nanowires // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19, № 10. – P. 2383–2385.
46. Wang K., Birjukovs P., Ertz D., Phelan R., Morris M.A., Zhou H., Holmes J.D. Synthesis and characterisation of ordered arrays of mesoporous carbon nanofibres // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, № 9. – P. 1331–1338.
47. Wan Y., Shi Y., Zhao D. Supramolecular Aggregates as Templates: Ordered Mesoporous Polymers and Carbons // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20, № 3. – P. 932–945.
48. Liu L., Wang F.-Y., Shao G.-S., Yuan Z.-Y. A low-temperature autoclaving route to synthesize monolithic carbon materials with an ordered mesostructure // *Carbon* – 2010. – Vol. 48, № 7. – P. 2089–2099.
49. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 34, № 4. – P. 319–330.
50. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Functional Porous Coordination Polymers // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43, № 18. – P. 2334–2375.
51. Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – P. 276.
52. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  // *Science*. – 1999. – Vol. 283, № 5405. – P. 1148–1150.
53. Lin K.-S., Adhikari A.K., Ku C.-N., Chiang C.-L., Kuo H. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, № 18. – P. 13865–13871.
54. Xuan W., Zhu C., Liu Y., Cui Y. Mesoporous metal–organic framework materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41, № 5. – P. 1677–1695.
55. Cote A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O’Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks // *Science* . – 2005. – Vol. 310, № 5751. – P. 1166.
56. Uribe-Romo F.J., Hunt J.R., Furukawa H., Klöck C., O’Keeffe M., Yaghi O.M. A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, № 13. – P. 4570–4571.
57. El-Kaderi H.M., Hunt J.R., Mendoza-Cortés J.L., Côté A.P., Taylor R.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks // *Science* . – 2007. – Vol. 316, № 5822. – P. 268.

58. Nagai A., Chen X., Feng X., Ding X., Guo Z., Jiang D. A Squaraine-Linked Mesoporous Covalent Organic Framework // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52, № 13. – P. 3770–3774.
59. Kuhn P., Antonietti M., Thomas A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, № 18. – P. 3450–3453.
60. Kuhn P., Forget A., Su D., Thomas A., Antonietti M. From Microporous Regular Frameworks to Mesoporous Materials with Ultrahigh Surface Area: Dynamic Reorganization of Porous Polymer Networks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 40. – P. 13333–13337.
61. Kuhn P., Thomas A., Antonietti M. Toward Tailorable Porous Organic Polymer Networks: A High-Temperature Dynamic Polymerization Scheme Based on Aromatic Nitriles // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42, № 1. – P. 319–326.
62. Jiang J.-X., Su F., Trewin A., Wood C.D., Niu H., Jones J.T.A., Khimyak Y.Z., Cooper A.I. Synthetic Control of the Pore Dimension and Surface Area in Conjugated Microporous Polymer and Copolymer Networks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 24. – P. 7710–7720.
63. Jiang J.-X., Su F., Trewin A., Wood C.D., Campbell N.L., Niu H., Dickinson C., Ganin A.Y., Rosseinsky M.J., Khimyak Y.Z., Cooper A.I. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46, № 45. – P. 8574–8578.
64. Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48, № 50. – P. 9457–9460.
65. Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, № 35. – P. 13498–13502.
66. Ren H., Ben T., Sun F., Guo M., Jing X., Ma H., Cai K., Qiu S., Zhu G. Synthesis of a porous aromatic framework for adsorbing organic pollutants application // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, № 28. – P. 10348–10353.
67. Rose M., Klein N., Bohlmann W., Bohringer B., Fichtner S., Kaskel S. New element organic frameworks via Suzuki coupling with high adsorption capacity for hydrophobic molecules // *Soft Matter.* – 2010. – Vol. 6, № 16. – P. 3918–3923.
68. Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Y., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B. An Efficient Polymer Molecular Sieve for Membrane Gas Separations // *Science.* – 2013. – Vol. 339, № 6117. – P. 303.
69. Dorrer C., Prucker O., Rhe J. Swellable Surface-Attached Polymer Microlenses with Tunable Focal Length // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, № 3. – P. 456–460.

70. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials // *Chem. Commun.* – 2004. № 2. – P. 230–231.
71. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene—the first representative of a new class of polymer networks // *React. Polym.* – 1990. – Vol. 13, № 1–2. – P. 27–42.
72. Tsyurupa M., Davankov V. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials // *React. Funct. Polym.* – 2002. – Vol. 53, № 2–3. – P. 193–203.
73. Fontanals N., Marcé R.M., Borrull F., Cormack P.A.G. Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6, № 41. – P. 7231–7244.
74. Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.-C. Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 32. – P. 3723–3725.
75. Zhang Q., Yang Y., Zhang S. Novel Functionalized Microporous Organic Networks Based on Triphenylphosphine // *Chem. – A Eur. J.* – 2013. – Vol. 19, № 30. – P. 10024–10029.
76. Zhang Q., Zhang S., Li S. Novel Functional Organic Network Containing Quaternary Phosphonium and Tertiary Phosphorus // *Macromolecules.* – 2012. – Vol. 45, № 7. – P. 2981–2988.
77. Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E.M., de la Campa J.G., Iglesias M., Sánchez F. First Pre-Functionalised Polymeric Aromatic Framework from Mononitrotetrakis(iodophenyl)methane and its Applications // *Chem. – A Eur. J.* – 2014. – Vol. 20, № 17. – P. 5111–5120.
78. Tanabe K.K., Siladke N.A., Broderick E.M., Kobayashi T., Goldston J.F., Weston M.H., Farha O.K., Hupp J.T., Pruski M., Mader E.A., Johnson M.J.A., Nguyen S.T. Stabilizing unstable species through single-site isolation: a catalytically active Ta<sup>V</sup> trialkyl in a porous organic polymer // *Chem. Sci.* – 2013. – Vol. 4, № 6. – P. 2483–2489.
79. Holst J.R., Stöckel E., Adams D.J., Cooper A.I. High Surface Area Networks from Tetrahedral Monomers: Metal-Catalyzed Coupling, Thermal Polymerization, and “Click” Chemistry // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43, № 20. – P. 8531–8538.
80. Garibay S.J., Weston M.H., Mondloch J.E., Colon Y.J., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen S.T. Accessing functionalized porous aromatic frameworks (PAFs) through a de novo approach // *CrystEngComm.* – 2013. – Vol. 15, № 8. – P. 1515–1519.
81. Ben T., Pei C., Zhang D., Xu J., Deng F., Jing X., Qiu S. Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs) // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4, № 10. – P. 3991–3999.
82. Fischer S., Schimanowitz A., Dawson R., Senkowska I., Kaskel S., Thomas A. Cationic microporous polymer networks by polymerisation of weakly coordinating cations with CO<sub>2</sub>-storage ability // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2, № 30. – P. 11825–11829.

83. Pei C., Ben T., Guo H., Xu J., Deng F., Xiang Z., Cao D., Qiu S. Targeted synthesis of electroactive porous organic frameworks containing triphenyl phosphine moieties // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Eng. Sci.* – 2013. – Vol. 371, № 2000. – P. 1–15.
84. Hei Z.-H., Huang M.-H., Luo Y., Wang Y. A well-defined nitro-functionalized aromatic framework (NO<sub>2</sub>-PAF-1) with high CO<sub>2</sub> adsorption: synthesis via the copper-mediated Ullmann homo-coupling polymerization of a nitro-containing monomer // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7, № 4. – P. 770–774.
85. Miyaura N. Synthesis of biaryls via the cross-coupling reaction of arylboronic acids // *Adv. Met. Chem.* – 1998. – Vol. 6. – P. 187–243.
86. Kang E., Choi S.B., Ko N., Yang J.K. A Porous Aromatic Framework Functionalized with Nitro Groups and Its Carbon Dioxide Adsorption // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 35, № 1. – P. 283–285.
87. Rose M., Bohlmann W., Sabo M., Kaskel S. Element-organic frameworks with high permanent porosity // *Chem. Commun.* – 2008. № 21. – P. 2462–2464.
88. Goesten M.G., Szécsényi Á., de Lange M.F., Bavykina A. V, Gupta K.B.S.S., Kapteijn F., Gascon J. Sulfonated Porous Aromatic Frameworks as Solid Acid Catalysts // *ChemCatChem.* – 2016. – Vol. 8, № 5. – P. 961–967.
89. Kundu P.K., Olsen G.L., Kiss V., Klajn R. Nanoporous frameworks exhibiting multiple stimuli responsiveness // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – P. 3588.
90. Rangel-Rangel E., Verde-Sesto E., Rasero-Almansa A.M., Iglesias M., Sanchez F. Porous aromatic frameworks (PAFs) as efficient supports for N-heterocyclic carbene catalysts // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6, № 15. – P. 6037–6045.
91. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Appl. Catal. A Gen.* – 2014. – Vol. 469. – P. 206–212.
92. Verde-Sesto E., Merino E., Rangel-Rangel E., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Postfunctionalized Porous Polymeric Aromatic Frameworks with an Organocatalyst and a Transition Metal Catalyst for Tandem Condensation–Hydrogenation Reactions // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, № 3. – P. 1078–1084.
93. Barin G., Peterson G.W., Crocella V., Xu J., Colwell K.A., Nandy A., Reimer J.A., Bordiga S., Long J.R. Highly effective ammonia removal in a series of Brønsted acidic porous polymers: investigation of chemical and structural variations // *Chem. Sci.* – 2017. – Vol. 8, № 6. – P. 4399–4409.
94. Broere D., Ruijter E. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed [2+2+2]-Cyclo(co)trimerization Reactions // *Synthesis (Stuttg)* – 2012. – Vol. 44, № 17. – P. 2639–2672.
95. Funk R.L., Vollhardt K.P.C. Transition-metal-catalyzed alkyne cyclizations. A cobalt-mediated total synthesis of dl-estrone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, № 16. – P. 5253–5261.

96. Boese R., Van Sickle A.P., Vollhardt K.P.C. The Cobalt-Mediated [2+2+2] Cycloaddition of  $\alpha,\omega$ -Diyne to the 2,3-Double Bond of Indole // *Synth.* – 1994. – P. 1374–1382.
97. Germanas J., Aubert C., Vollhardt K.P.C. One-step construction of the stemodane framework via the cobalt-catalyzed cyclization of monocyclic enynes: a formal total synthesis of stemodin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113, № 10. – P. 4006–4008.
98. Kotha S., Brahmachary E., Lahiri K. Transition Metal Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition and Application in Organic Synthesis // *European J. Org. Chem.* – 2005. – P. 4741–4767.
99. R. J. Baxter, G. R. Knox, P. L. Pauson, M.D. Spice. Synthesis of Dicarbonyl( $\eta^4$ -tricarbonylcobaltacyclopentadiene)cobalt Complexes from  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . A General Route to Intermediates in Cobalt Carbonyl Mediated Alkyne Trimerization. // *Organometallics.* – 1999. – Vol. 18, № 2. – P. 197–205.
100. Giordano R., Sappa E., Predieri G. Reactions of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  with  $\text{RC}_2\text{R}'$  alkynes part II. Synthesis of  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{R}')$  complexes; oligomerization or cyclotrimerization reactions of substituted acetylenes // *Inorganica Chim. Acta.* – 1995. – Vol. 228, № 2. – P. 139–146.
101. Yuan S., Dorney B., White D., Kirklin S., Zapol P., Yu L., Liu D.-J. Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, № 25. – P. 4547.
102. Ma L., Wanderley M.M., Lin W. Highly Porous Cross-Linked Polymers for Catalytic Asymmetric Diethylzinc Addition to Aldehydes // *ACS Catal.* – 2011. – Vol. 1, № 7. – P. 691–697.
103. Fritsch J., Drache F., Nickerl G., Böhlmann W., Kaskel S. Porous phosphorus-based element organic frameworks: A new platform for transition metal catalysts immobilization // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – Vol. 172. – P. 167–173.
104. Hausoul P.J.C., Eggenhuisen T.M., Nand D., Baldus M., Weckhuysen B.M., Klein Gebbink R.J.M., Bruijninx P.C.A. Development of a 4,4'-biphenyl/phosphine-based COF for the heterogeneous Pd-catalysed telomerisation of 1,3-butadiene // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 3, № 10. – P. 2571.
105. Fritsch J., Rose M., Wollmann P., Böhlmann W., Kaskel S. New Element Organic Frameworks Based on Sn, Sb, and Bi, with Permanent Porosity and High Catalytic Activity // *Materials (Basel).* – 2010. – Vol. 3, № 4. – P. 2447–2462.
106. Li L., Ren H., Yuan Y., Yu G., Zhu G. Construction and adsorption properties of porous aromatic frameworks via  $\text{AlCl}_3$ -triggered coupling polymerization // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2, № 29. – P. 11091–11098.
107. Luo Q., Zhao C., Liu G., Ren H. A Porous Aromatic Framework Constructed from Benzene Rings Has a High Adsorption Capacity for Perfluorooctane Sulfonate // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 20311.
108. Zhang S.-X., Sun F.-X., Zhu G.-S. Porous aromatic framework as an efficient adsorbent in removing phenol from water // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – Vol. 85. – P. 110–112.
109. Benjamin T. King, Jiří Kroulík, Charles R. Robertson, Pawel Rempala, Cameron L. Hilton,

- Justin D. Korinek and, Gortari L.M. Controlling the Scholl Reaction // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, № 7. – P. 2279–2288.
110. Sun J.-S., Jing L.-P., Tian Y., Sun F., Chen P., Zhu G. Task-specific design of a hierarchical porous aromatic framework as an ultrastable platform for large-sized catalytic active site binding // *Chem. Commun.* – 2018. – Vol. 54, № 13. – P. 1603–1606.
  111. Li B., Guan Z., Wang W., Yang X., Hu J., Tan B., Li T. Highly Dispersed Pd Catalyst Locked in Knitting Aryl Network Polymers for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24, № 25. – P. 3390–3395.
  112. Li B., Guan Z., Yang X., Wang W.D., Wang W., Hussain I., Song K., Tan B., Li T. Multifunctional microporous organic polymers // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2, № 30. – P. 11930.
  113. Wang F., Mielby J., Richter F.H., Wang G., Prieto G., Kasama T., Weidenthaler C., Bongard H.-J., Kegnaes S., Fürstner A., Schüth F. A Polyphenylene Support for Pd Catalysts with Exceptional Catalytic Activity // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53, № 33. – P. 8645–8648.
  114. Guo J., Huo F., Cheng Y., Xiang Z. PAF-1 as oxygen tank to in-situ synthesize edge-exposed O-MoS<sub>2</sub> for highly efficient hydrogen evolution // *Catal. Today.* – 2018.
  115. Zhang P., Xu B., Chen G., Gao C., Gao M. Large-scale synthesis of nitrogen doped MoS<sub>2</sub> quantum dots for efficient hydrogen evolution reaction // *Electrochim. Acta.* – 2018. – Vol. 270. – P. 256–263.
  116. Bhimanapati G.R., Hankins T., Lei Y., Vilá R.A., Fuller I., Terrones M., Robinson J.A. Growth and Tunable Surface Wettability of Vertical MoS<sub>2</sub> Layers for Improved Hydrogen Evolution Reactions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8, № 34. – P. 22190–22195.
  117. Hausoul P.J.C., Broicher C., Vegliante R., Göb C., Palkovits R. Solid Molecular Phosphine Catalysts for Formic Acid Decomposition in the Biorefinery // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55, № 18. – P. 5597–5601.
  118. Xie Z., Wang C., deKrafft K.E., Lin W. Highly Stable and Porous Cross-Linked Polymers for Efficient Photocatalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133, № 7. – P. 2056–2059.
  119. Jiang J.-X., Wang C., Laybourn A., Hasell T., Clowes R., Khimyak Y.Z., Xiao J., Higgins S.J., Adams D.J., Cooper A.I. Metal-Organic Conjugated Microporous Polymers // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50, № 5. – P. 1072–1075.
  120. Weston M.H., Farha O.K., Hauser B.G., Hupp J.T., Nguyen S.T. Synthesis and Metalation of Catechol-Functionalized Porous Organic Polymers // *Chem. Mater.* – 2012. – Vol. 24, № 7. – P. 1292–1296.
  121. Jellema E., Budzelaar P.H.M., Reek J.N.H., de Bruin B. Rh-Mediated Polymerization of Carbenes: Mechanism and Stereoregulation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 37. – P. 11631–11641.
  122. Hong S.H., Wenzel A.G., Salguero T.T., Day M.W., Grubbs R.H. Decomposition of

- Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 25. – P. 7961–7968.
123. Mihai S. Viciu, Roy A. Kelly III, Edwin D. Stevens, Frédéric Naud, Martin Studer, Steven P. Nolan. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladacycle Complexes // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5, № 9. – P. 1479–1482.
  124. Jing L.-P., Sun J.-S., Sun F., Chen P., Zhu G. Porous aromatic framework with mesopores as a platform for a super-efficient heterogeneous Pd-based organometallic catalysis // *Chem. Sci.* – 2018. – Vol. 9, № 14. – P. 3523–3530.
  125. Fischer S., Schmidt J., Strauch P., Thomas A. An Anionic Microporous Polymer Network Prepared by the Polymerization of Weakly Coordinating Anions // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52, № 46. – P. 12174–12178.
  126. Karakhanov E.A., Gotszyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Y., Terenina M. V. Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – Vol. 66, № 1. – P. 39–46.
  127. Liras M., Verde-Sesto E., Iglesias M., Sánchez F. Synthesis of polyesters by an efficient heterogeneous phosphazene (P1)-Porous Polymeric Aromatic Framework catalyzed-Ring Opening Polymerization of lactones // *Eur. Polym. J.* – 2017. – Vol. 95. – P. 775–784.
  128. Anont Tanaset. Regio- and Size-Selective Catalysis: Porous Aromatic Frameworks and C<sub>3</sub>-Symmetric Receptors. Boston: Massachusetts Institute of Technology. Department of Chemistry, – 2016. 70 p.
  129. Wee L.H., Lescouet T., Fritsch J., Bonino F., Rose M., Sui Z., Garrier E., Packet D., Bordiga S., Kaskel S., Herskowitz M., Farrusseng D., Martens J.A. Synthesis of Monoglycerides by Esterification of Oleic Acid with Glycerol in Heterogeneous Catalytic Process Using Tin–Organic Framework Catalyst // *Catal. Letters.* – 2013. – Vol. 143, № 4. – P. 356–363.
  130. Wang C.A., Zhang Z.K., Yue T., Sun Y.L., Wang L., Wang W.D., Zhang Y., Liu C., Wang W. “Bottom-Up” Embedding of the Jørgensen-Hayashi Catalyst into a Chiral Porous Polymer for Highly Efficient Heterogeneous Asymmetric Organocatalysis // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – Vol. 18, № 22. – P. 6718–6723.
  131. Parsons P.J., Penkett C.S., Shell A.J. Tandem Reactions in Organic Synthesis: Novel Strategies for Natural Product Elaboration and the Development of New Synthetic Methodology // *Chem. Rev.* – 1996. – Vol. 96, № 1. – P. 195–206.
  132. Padwa A., Bur S.K. The domino way to heterocycles // *Tetrahedron.* – 2007. – Vol. 63, № 25. – P. 5341–5378.
  133. Boronat M., Climent M.J., Corma A., Iborra S., Montón R., Sabater M.J. Bifunctional Acid-Base Ionic Liquid Organocatalysts with a Controlled Distance Between Acid and Base Sites // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – Vol. 16, № 4. – P. 1221–1231.
  134. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Iglesias M., Sánchez F., Corma A. Synthesis of Structured Porous Polymers with Acid and Basic Sites and Their Catalytic Application in Cascade-Type Reactions // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25, № 6. – P. 981–988.

135. Armarego W.L.F. Purification of laboratory chemicals. 8th ed. Elsevier Inc., – 2017. 1198 p.
136. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. Москва: Мир, – 1978. 241 p.
137. ASTM D2887-16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography: pat. ASTM International, West Conshohocken, PA USA. – 2016.
138. ASTM D4294-16e1, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry: pat. ASTM International, West Conshohocken, PA USA. – 2016.
139. Frosin K.-M., Dahlenburg L. The reduction of hydrated ruthenium(III) chloride with zinc in the presence of cyclooctadiene: Molecular structure of Ru(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) and isolation and X-Ray structural characterization of Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>, RuH(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and Ru<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>3</sub> // *Inorganica Chim. Acta.* – 1990. – Vol. 167, № 1. – P. 83–89.
140. Therrien B. Functionalised η<sup>6</sup>-arene ruthenium complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 253, № 3–4. – P. 493–519.
141. Стоянов Е. ИК спектроскопическое исследование строения ацетата палладия(II) в хлороформе, уксусной кислоте и в их смесях в объеме растворов и в приповерхностных слоях жидкость—твердая фаза // *Журн. структур. химии.* – 2000. – Vol. 41, № 3. – P. 540–547.
142. Grirrane A., Garcia H., Álvarez E. Isolation and X-ray characterization of palladium–N complexes in the guanylation of aromatic amines. Mechanistic implications // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 9, № 1. – P. 1455–1462.
143. Boronoev M.P., Subbotina E.S., Kurmaeva A.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Platinum and palladium nanoparticles in modified mesoporous phenol—formaldehyde polymers as hydrogenation catalysts // *Pet. Chem.* – 2016. – Vol. 56, № 2. – P. 109–120.
144. Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Semernina V., Zolotukhina A., Ivanov A., Abbott G., Rosenberg E., Vinokurov V. Pd Nanoparticles in Dendrimers Immobilized on Silica–Polyamine Composites as Catalysts for Selective Hydrogenation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6, № 11. – P. 8807–8816.
145. Saidi M.R., Pourshojaei Y., Aryanasab F. Highly Efficient Michael Addition Reaction of Amines Catalyzed by Silica-Supported Aluminum Chloride // *Synth. Commun.* – 2009. – Vol. 39, № 6. – P. 1109–1119.
146. Salim S.S., Bell A.T. Effects of Lewis acid catalysts on the hydrogenation and cracking of three-ring aromatic and hydroaromatic structures related to coal // *Fuel.* – 1984. – Vol. 63, № 4. – P. 469–476.
147. Hall G.E., Johnson E.A. The reaction of benzene with aluminium chloride // *J. Chem. Soc. C Org.* – 1966. – P. 2043–2047.
148. Nakayama Y., Senda Y., Kawasaki H., Koshitani N., Hosoi S., Kudo Y., Morioka H., Nagamine M. Sulfone-based electrolytes for aluminium rechargeable batteries // *Phys.*

*Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17, № 8. – P. 5758–5766.

149. Nöth H., Rurlaender R., Wolfgardt P. An Investigation of AlCl<sub>3</sub> Solutions in Ethers by <sup>27</sup>Al NMR Spectroscopy // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* – 1982. – Vol. 37.
150. Černý Z., Macháček J., Fusek J., Čásenský B., Kříž O., Tuck D.G. <sup>27</sup>Al NMR studies of the hydrolysis of aluminium(III) chloride in non-aqueous media // *Inorganica Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 300–302. – P. 556–564.
151. Pidcock A., Smith J.D., Taylor B.W. Ligand displacement reactions. Part I. Kinetics of the reaction between trimethyl phosphite and some tricarbonyl(arene)molybdenum complexes // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* – 1967. – P. 872.
152. Mula M.B., Beaumont A.J., Doyle K.O., Gallagher M.L., Rooney A.D. Charge-transfer complexes of arene–molybdenum–tricarbonyl complexes as heterogeneous metathesis catalysts for the polymerization of phenylacetylene // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1999. – Vol. 148, № 1–2. – P. 23–28.
153. Wells D.K. Arene tricarbonyl complexes of chromium (0), molybdenum (0), and tungsten (0) // *Retrospect. Theses Diss.* – 1969. – P. 4163.
154. Ang H.-G., Chuah G.-K., Jaenicke S., Loh W.-L. Temperature-programmed decomposition of [Mo(CO)<sub>6</sub>]: indication of surface reactions and cluster formation // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – № 7. – P. 1243–1250.
155. Larabi C., Nielsen P.K., Helveg S., Thieuleux C., Johansson F.B., Brorson M., Quadrelli E.A. Bulk Hydrodesulfurization Catalyst Obtained by Mo(CO)<sub>6</sub> Grafting on the Metal–Organic Framework Ni<sub>2</sub>(2,5-dihydroxoterephthalate) // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2, № 4. – P. 695–700.
156. Sizova I.A., Kulikov A.B., Zolotukhina A. V., Serdyukov S.I., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Synthesis of Ni–W aromatic hydrocarbon hydrogenation catalysts by the ex situ and in situ decomposition of a precursor based on a dendrimer network // *Pet. Chem.* – 2016. – Vol. 56, № 12. – P. 1107–1113.
157. Poisot M., Bensch W. Decomposition of tetraalkylammonium thiotungstates characterized by thermoanalysis, mass spectrometry, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy // *Thermochim. Acta.* – 2007. – Vol. 453, № 1. – P. 42–51.
158. Poisot M., Bensch W., Fuentes S., Alonso G. Decomposition of tetra-alkylammonium thiomolybdates characterised by thermoanalysis and mass spectrometry // *Thermochim. Acta.* – 2006. – Vol. 444, № 1. – P. 35–45.
159. Masoumifard N., Kaliaguine S., Kleitz F. Synergy between structure direction and alkalinity toward fast crystallization, controlled morphology and high phase purity of ZSM-12 zeolite // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – Vol. 227. – P. 258–271.
160. Ernst S., Jacobs P.A., Martens J.A., Weitkamp J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O // *Zeolites.* – 1987. – Vol. 7, № 5. – P. 458–462.
161. Ritsch S., Ohnishi N., Ohsuna T., Hiraga K., Terasaki O., Kubota Y., Sugi Y. High-Resolution Electron Microscopy Study of ZSM-12 (MTW) // *Chem. Mater.* – 1998. –

Vol. 10, № 12. – P. 3958–3965.

162. Chen X., Yan W., Cao X., Yu J., Xu R. Fabrication of silicalite-1 crystals with tunable aspect ratios by microwave-assisted solvothermal synthesis // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – Vol. 119, № 1–3. – P. 217–222.
163. Glotov A.P., Stavitskaya A. V., Chudakov Y.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Shabalina T.N., Gureev A.A., Vinokurov V.A. Nanostructured Ruthenium Catalysts in Hydrogenation of Aromatic Compounds // *Pet. Chem.* – 2018. – Vol. 58, № 14. – P. 1221–1226.
164. Dong H., Zhang L., Fang Z., Fu W., Tang T., Feng Y., Tang T. Acidic hierarchical zeolite ZSM-5 supported Ru catalyst with high activity and selectivity in the seleno-functionalization of alkenes // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7, № 36. – P. 22008–22016.
165. Ma J., Ma H., Pan D., Li R., Xie K. Ruthenium nanoparticles polymer-protected on beta zeolite: Characterization and catalytic properties in benzene hydrogenation // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2005. – Vol. 86, № 2. – P. 225–232.
166. Su F., Lv L., Fang Y.L., Liu T., Cooper A.I., Xiu S.Z. Thermally reduced ruthenium nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for hydrogenation of monoaromatics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 46. – P. 14213–14223.
167. Zahmakiran M., Özkar S. Intrazeolite ruthenium(0) nanoclusters: A superb catalyst for the hydrogenation of benzene and the hydrolysis of sodium borohydride // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24, № 14. – P. 7065–7067.
168. Chen Y.W., Wang H.T., Goodwin J.G. Effect of preparation methods on the catalytic properties of zeolite-supported ruthenium in the Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* – 1983. – Vol. 83, № 2. – P. 415–427.
169. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2016. – Vol. 117, № 2. – P. 729–743.
170. Kulikov L.A., Terenina M. V, Kryazheva I.Y., Karakhanov E.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Pet. Chem.* – 2017. – Vol. 57, № 3. – P. 222–229.
171. Куликов Л.А., Теренина М.В., Кряжева И.Ю., Караханов Э.А. Наноразмерные катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе частиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов // *Нефтехимия.* – 2017. – Vol. 57, № 2. – P. 163–170.
172. Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Kulikov L.A., Terenina M. V. Hydrodearomatization catalysts based on molybdenum hexacarbonyl Mo(CO)<sub>6</sub> supported on mesoporous aromatic frameworks // *Pet. Chem.* – 2017. – Vol. 57, № 7. – P. 589–594.
173. Максимов А.Л., Караханов Э.А., Куликов Л.А., Теренина М.В. Катализаторы гидродеароматизации на основе нанесенного на мезопористые ароматические

- каркасы гексакарбонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  // *Наногетерогенный катализ.* – 2017. – Vol. 2, № 1. – P. 43–49.
174. Kulikov L.A., Boronoev M.P., Makeeva D., Nenasheva M.V., Egazar'yants S.V., Karakhanov E. Hydroconversion of Naphthalene in the Presence of NiMoS/NiWS- $\text{AlCl}_3$  Catalyst Systems Derived from Mesoporous Aromatic Frameworks // *Chem. Technol. Fuels Oils.* – 2018. – Vol. 53. – P. 1–6.
175. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Макеева Д.А., Ненашева М.В., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А. Гидропревращение нафталина в присутствии каталитических систем NiMoS/NiWS- $\text{AlCl}_3$  на основе мезопористых ароматических каркасов // *Химия и технология топлив и масел.* – 2017. – Vol. 6. – P. 53–56.
176. Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. Sulfide Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks for Naphthalene Hydroprocessing // *Catalysts.* – 2016. – Vol. 6, № 8. – P. 122.
177. Boronoev M.P., Vinnikova M.A., Ignat'eva V.I., Kulikov L.A., Putilin F.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Bimetallic sulfide catalysts based on mesoporous organic supports in the hydrofining of light cycle oil // *Pet. Chem.* – 2017. – Vol. 57, № 10. – P. 855–858.
178. Бороноев М.П., Винникова М.А., Игнатьева В.И., Куликов Л.А., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Биметаллические сульфидные катализаторы на основе мезопористых органических носителей в гидрооблагораживании легкого газойля каталитического крекинга // *Нефтехимия.* – 2017. – Vol. 57, № 5. – P. 532–535.
179. Kocienski P.J. Protecting Groups. Thieme – 2005. 679 p.
180. Protection for the Carbonyl Group // *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 2006. – P. 431–532.
181. Samoilov V.O., Onishchenko M.O., Ramazanov D.N., Maximov A.L. Glycerol Isopropyl Ethers: Direct Synthesis from Alcohols and Synthesis by the Reduction of Solketal // *ChemCatChem.* – 2017. – Vol. 9, № 14. – P. 2839–2849.
182. Faria R.P. V., Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. Glycerol Valorization as Biofuel: Thermodynamic and Kinetic Study of the Acetalization of Glycerol with Acetaldehyde // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52, № 4. – P. 1538–1547.
183. Souza T.E., Portilho M.F., Souza P.M.T.G., Souza P.P., Oliveira L.C.A. Modified Niobium Oxyhydroxide Catalyst: An Acetalization Reaction to Produce Bio-additives for Sustainable Use of Waste Glycerol // *ChemCatChem.* – 2014. – Vol. 6, № 10. – P. 2961–2969.
184. da Silva C.X.A., Gonçalves V.L.C., Mota C.J.A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11, № 1. – P. 38–41.
185. Deutsch J., Martin A., Lieske H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals // *J. Catal.* – 2007. – Vol. 245, № 2. – P. 428–435.
186. Ramazanov D.N., Dzhumbe A., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Egorova E. V. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol // *Pet. Chem.* – 2015. – Vol. 55, № 2. – P. 140–145.

187. Roldán L., Mallada R., Fraile J.M., Mayoral J.A., Menéndez M. Glycerol upgrading by ketalization in a zeolite membrane reactor // *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* – 2009. – Vol. 4, № 3. – P. 279–284.
188. Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N., Arinicheva Y.A., Dzyubenko A.A., Khadzhiev S.N. Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols // *Pet. Chem.* – 2011. – Vol. 51, № 1. – P. 61–69.
189. Ferreira P., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids // *Appl. Catal. B Environ.* – 2010. – Vol. 98, № 1–2. – P. 94–99.
190. Gomez M.F., Arrúa L.A., Abello M.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2004. – Vol. 79, № 4. – P. 391–396.
191. Vicente G., Melero J.A., Morales G., Paniagua M., Martín E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12, № 5. – P. 899.
192. Maximov A., Zolotukhina A., Murzin V., Karakhanov E., Rosenberg E. Ruthenium Nanoparticles Stabilized in Cross-Linked Dendrimer Matrices: Hydrogenation of Phenols in Aqueous Media // *ChemCatChem.* – 2015. – Vol. 7, № 7. – P. 1197–1210.
193. Wang Y., Shi Y., Dai W., Peng H., Wang G.-Q. Review of catalyst and process for benzene hydrogenation to cyclohexane // *Xiandai Huagong/Modern Chem. Ind.* – 2015. – Vol. 35. – P. 53–58.
194. Turabdzhанov S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.S. Hydrogenation of benzene on nickel catalysts promoted by ferroalloys // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 47, № 5. – P. 633–636.
195. Zhang T., Wang Z., Zhao Q., Li F., Xue W. Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ru-Zn/MCM-41 // *J. Nanomater.* Hindawi, – 2015. – Vol. 2015. – P. 1–8.
196. Sun H., Chen Z., Li C., Chen L., Peng Z., Liu Z., Liu S., Sun H., Chen Z., Li C., Chen L., Peng Z., Liu Z., Liu S. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ru-Zn Catalysts: Mechanism Investigation on NaOH as a Reaction Additive // *Catalysts.* – 2018. – Vol. 8, № 3. – P. 104.
197. Utelbaeva A.B., Ermakhanov M.N., Zhanabai N.Z., Utelbaev B.T., Mel'Deshov A.A. Hydrogenation of benzene in the presence of ruthenium on a modified montmorillonite support // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 87, № 9. – P. 1478–1481.
198. Miao S., Liu Z., Han B., Huang J., Sun Z., Zhang J., Jiang T. Ru nanoparticles immobilized on montmorillonite by ionic liquids: A highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2005. – Vol. 45, № 2. – P. 266–269.
199. Niembro S., Donnici S., Shafir A., Vallribera A., Buil M.L., Esteruelas M.A., Larramona C. Perfluoro-tagged rhodium and ruthenium nanoparticles immobilized on silica gel as highly active catalysts for hydrogenation of arenes under mild conditions // *New J. Chem.*

- 2013. – Vol. 37, № 2. – P. 278–282.
200. Huang J., Jiang T., Han B., Wu W., Liu Z., Xie Z., Zhang J. A novel method to immobilize Ru nanoparticles on SBA-15 firmly by ionic liquid and hydrogenation of arene // *Catal. Letters*. – 2005. – Vol. 103, № 1–2. – P. 59–62.
  201. Zhao Y., Zhang J., Song J., Li J., Liu J., Wu T., Zhang P., Han B. Ru nanoparticles immobilized on metal-organic framework nanorods by supercritical CO<sub>2</sub>-methanol solution: Highly efficient catalyst // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13, № 8. – P. 2078–2082.
  202. Jackson S.D., Hardy H., Kelly G.J., Shaw L.A. The effect of co-adsorbates on activity/selectivity in the hydrogenation of aromatic alkynes // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – Vol. 108. – P. 305–311.
  203. Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G. Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity // *J. Mol. Catal.* – 1984. – Vol. 26, № 3. – P. 375–384.
  204. Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S. Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 1993. – Vol. 96, № 2. – P. 229–239.
  205. Mallat T., Baiker A. Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – Vol. 200, № 1–2. – P. 3–22.
  206. Yao C., Li H., Wu H., Liu Y., Wu P. Mesoporous polymer-supported diphenylphosphine–palladium complex: An efficient and recyclable catalyst for Heck reactions // *Catal. Commun.* – 2009. – Vol. 10, № 7. – P. 1099–1102.
  207. Xing R., Liu Y., Wu H., Li X., He M., Wu P. Preparation of active and robust palladium nanoparticle catalysts stabilized by diamine-functionalized mesoporous polymers // *Chem. Commun.* – 2008. – № 47. – P. 6297.
  208. Ulan J.G., Maier W.F. Mechanism of 2-hexyne hydrogenation on heterogeneous palladium // *J. Mol. Catal.* – 1989. – Vol. 54, № 2. – P. 243–261.
  209. Long W., Brunelli N.A., Didas S.A., Ping E.W., Jones C.W. Aminopolymer–Silica Composite-Supported Pd Catalysts for Selective Hydrogenation of Alkynes // *ACS Catal.* – 2013. – Vol. 3, № 8. – P. 1700–1708.
  210. Parviz D., Kazemini M., Rashidi A.M., Jafari Jozani K. Naphtha hydrodesulfurization over micro and nanostructure MoO<sub>3</sub> catalysts // *Sci. Iran.* – 2011. – Vol. 18, № 3. – P. 479–485.
  211. Zdražil M. MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts // *Catal. Today*. – 2003. – Vol. 86, № 1–4. – P. 151–171.
  212. Kishan G., Coulier L., van Veen J.A., Niemantsverdriet J. Promoting Synergy in CoW Sulfide Hydrotreating Catalysts by Chelating Agents // *J. Catal.* – 2001. – Vol. 200, № 1. – P. 194–196.
  213. Liu Z., Zhang L., Jiang J., Bian C., Zhang Z., Gao Z. Advancement of Hydro-Desulfurization Catalyst and Discussion of Its Application in Coal Tar // *Adv. Chem. Eng. Sci.* – 2013. – Vol. 03, № 01. – P. 36–46.

214. Hein J., Gutiérrez O.Y., Albersberger S., Han J., Jentys A., Lercher J.A. Towards Understanding Structure-Activity Relationships of Ni-Mo-W Sulfide Hydrotreating Catalysts // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9, № 4. – P. 629–641.
215. Farag H., Whitehurst D.D., Isao M. Synthesis of Active Hydrodesulfurization Carbon-Supported Co–Mo Catalysts. Relationships between Preparation Methods and Activity/Selectivity // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 37, № 9. – P. 3533–3539.
216. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. Highly active MoS<sub>2</sub>, CoMoS<sub>2</sub> and NiMoS<sub>2</sub> unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catal. Today*. – 2008. – Vol. 130, № 1. – P. 14–23.
217. Chary K.V.R., Ramakrishna H., Dhar G.M. The effect of molybdenum precursor on the dispersion and hydrodesulfurization activity of carbon-supported sulfide catalysts // *J. Mol. Catal.* – 1991. – Vol. 68, № 3. – P. L25–L30.
218. Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiev S.N. Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining // *Pure Appl. Chem.* – 2017. – Vol. 89, № 8. – P. 1145–1155.
219. Wilkinson K., Merchán M.D., Vasudevan P.T. Characterization of Supported Tungsten Sulfide Catalysts ex Ammonium Tetrathiotungstate // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 171, № 1. – P. 325–328.
220. Ferraz S.G.A., Santos B.M., Zotin F.M.Z., Araujo L.R.R., Zotin J.L. Influence of Support Acidity of NiMo Sulfide Catalysts for Hydrogenation and Hydrocracking of Tetralin and Its Reaction Intermediates // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – Vol. 54, № 10. – P. 2646–2656.
221. Sugumaran V., Biswas H., Yadav A., Christopher J., Kagdiyal V., Patel M.B., Basu B. Molecular-Level Characterization of Refinery Streams by High-Resolution Mass Spectrometry // *Energy & Fuels*. – 2015. – Vol. 29, № 5. – P. 2940–2950.
222. Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – Vol. 209, № 1–2. – P. 237–247.
223. Halachev T., Nava R., Dimitrov L. Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – Vol. 169, № 1. – P. 111–117.
224. Ward J.W. Hydrocracking processes and catalysts // *Fuel Process. Technol.* – 1993. – Vol. 35, № 1–2. – P. 55–85.
225. Silva-Rodrigo R., Calderón-Salas C., Melo-Banda J.A., Domínguez J.M., Vázquez-Rodríguez A. Synthesis, characterization and comparison of catalytic properties of NiMo- and NiW/Ti-MCM-41 catalysts for HDS of thiophene and HVGO // *Catal. Today*. – 2004. – Vol. 98, № 1–2. – P. 123–129.