

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Буруева Дударь Баировна

Установление факторов, влияющих на парность присоединения водорода в гетерогенном гидрировании на нанесенных моно- и биметаллических катализаторах

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Коптюг Игорь Валентинович

Новосибирск – 2020

Памяти Кирилла Викторовича

— моего наставника.

Оглавление

Введение	5
1. Литературный обзор	9
1.1. Поляризация в магнитном резонансе	9
1.2. Методы гиперполяризации в магнитном резонансе	12
1.3. Индуцированная параводородом поляризация ядер.....	16
1.3.1. Спиновые изомеры водорода	16
1.3.2. Основы индуцированной параводородом поляризация ядерных спинов.....	22
1.3.3. Индуцированная параводородом поляризация ядер в гомогенном катализе.....	26
1.4. Индуцированная параводородом поляризация ядер в гетерогенном катализе	32
1.4.1. Применение гетерогенного эффекта ИППЯ для приложений МРТ.....	36
1.4.2. Применение гетерогенного эффекта ИППЯ для механистических исследований.....	40
2. Экспериментальная часть	43
2.1. Материалы и реактивы	43
2.1.1. Приготовление катализаторов	43
2.2. Приборы и оборудование	46
2.2.1. Спектроскопия ЯМР	46
2.2.2. Характеризация катализаторов	46
2.3. Методики проведения эксперимента	50
3. Результаты и обсуждение	52
3.1. Изучение эффекта сильного взаимодействия металл-носитель в контексте ИППЯ на гетерогенных катализаторах	52
3.2. Влияние предварительной активации катализаторов на эффекты ИППЯ	59
3.3. Влияние метода приготовления Rh/TiO ₂ катализаторов на эффекты ИППЯ	63
3.4. Изучение влияния структуры биметаллических Pd–Au частиц на активность в парном присоединении водорода	69
3.5. Поиск оптимальной структуры гетерогенного катализатора для индуцированного параводородом усиления сигнала ЯМР	80

Выводы	92
Список сокращений и условных обозначений	94
Список работ, опубликованных по теме диссертации.....	95
Список литературы.....	96
Приложение 1.....	117
Приложение 2.....	121
Приложение 3.....	122
Приложение 4.....	123
Благодарности.....	125

Введение

Актуальность темы. Метод индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов (ИППЯ) является одной из наиболее эффективных способов увеличения чувствительности метода ЯМР. Метод ИППЯ основан на использовании упорядоченности ядерных спинов молекулы параводорода (спинового изомера молекулярного водорода с полным ядерным спином $I = 0$) в реакциях гидрирования, а также химического обмена. Скрытая в синглетном состоянии корреляция ядерных спинов может быть переведена во временную неравновесную наблюдаемую ядерную намагниченность различными подходами. В отличие от ряда других методов гиперполяризации, получаемая методом ИППЯ поляризация не зависит от величины внешнего магнитного поля и может достигать 100 %. Таким образом, использование параводорода теоретически может привести к усилению сигнала ЯМР по сравнению с сигналом в тепловом равновесии на несколько порядков величины. Параводород может быть получен простым охлаждением газообразного водорода в присутствии катализатора *орто-пара* конверсии; кроме того, получение гиперполяризованных методом ИППЯ веществ не требует дорогостоящего оборудования и является легко масштабируемым процессом. Вышеперечисленные достоинства метода ИППЯ делают его перспективным для биомедицинских приложений ЯМР и МРТ.

Однако параводород не дает сигнала ЯМР и для наблюдения эффектов ИППЯ параводород необходимо ввести в реакцию гидрирования (химического обмена), причем гидрирование должно протекать парным образом для сохранения спиновой корреляции атомов водорода. При этом в молекуле продукта будут заселены только те ядерные спиновые подуровни, которые соответствуют синглетной симметрии параводорода, что приводит к неравновесной заселенности ядерных спиновых подуровней, и, как следствие, к значительному усилению сигнала ЯМР, теоретически вплоть до 10^4 – 10^5 раз в магнитных полях стандартных спектрометров ЯМР и еще больше — в слабых магнитных полях [1]. Кроме того, метод ИППЯ дает возможность получать ценную механистическую информацию о протекании как гомогенных, так и гетерогенных каталитических реакций, позволяя проследить, в какие положения в продукте реакции присоединились атомы водорода, изначально пришедшие из одной молекулы параводорода (парное присоединение). Однако с момента открытия данного эффекта [2], метод ИППЯ в основном применялся в изучении механизмов и кинетики гомогенных реакций гидрирования, поскольку стадия парного присоединения водорода, необходимая для наблюдения эффекта ИППЯ, вполне ожидаема и реализуема для многих гомогенных

катализаторов, активным центром которых является отдельный атом переходного металла. Тем не менее в 2008 году [3] коллективом авторов из МТЦ СО РАН и ИК СО РАН впервые была показана возможность наблюдения эффекта ИППЯ в реакции гидрирования на нанесенных металлических катализаторах. Данное наблюдение однозначно указывает на то, что помимо признанного механизма гидрирования Хориути-Поляни, подразумевающего протекание гидрирования через диссоциативную хемосорбцию водорода, существует другой путь реакции гидрирования, в котором два атома водорода одной молекулы оказываются в одной молекуле продукта. Таким образом, исследование гетерогенных эффектов ИППЯ позволит более детально изучать процессы, протекающие в ходе гетерогенной каталитической реакции.

Использование гетерогенных каталитических систем для наблюдения эффектов ИППЯ требует существенного вклада парного присоединения в реакции гидрирования. Несмотря на то, что вклад парного присоединения водорода в случае гетерогенных катализаторов ИППЯ обычно не превышает 1–3 %, гетерогенные системы успешно применяются в экспериментах по ИППЯ с целью получения МРТ изображений модельных систем [4–6]. Однако, поиск новых гетерогенных катализаторов гидрирования со значительным вкладом парного присоединения водорода остается важной и актуальной задачей, требующей скорейшего решения.

Целями данной диссертационной работы являлись получение новой фундаментальной информации о протекании парного присоединения водорода на различных моно- и биметаллических катализаторах, а также установление факторов, влияющих на величину парного присоединения водорода.

Научная новизна. В данной работе проведены систематические исследования поведения различных гетерогенных катализаторов в процессе ИППЯ. Впервые было изучено влияние метода приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на их активность и селективность к парному присоединению водорода в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов, таких как пропин, 1,3-бутадиен и пропилен, а также было изучено влияние предварительной обработки катализаторов M/TiO₂ (M — Pt, Pd, Rh и Ir) в восстановительной/окислительной средах на активность в парном присоединении водорода к ненасыщенным углеводородам.

Было показано, что метод ИППЯ оказался информативным и в исследовании эффекта сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН) для палладиевого катализатора, нанесенного на TiO₂. Показано, что эффект СВМН для восстановленных

при 500 °С катализаторов Pd/TiO₂, заключающийся в формировании состояния Pd^{δ+}, значительно снижает вклад парного присоединения молекулярного водорода.

Кроме того, было установлено, что биметаллические катализаторы проявляют большую активность в парном присоединении водорода и что их исходная структура (сплавные частицы или частицы со структурой «ядро-оболочка») значительно влияет на активность катализаторов в реакции парного присоединения водорода. Более того, применение метода ИППЯ позволяет исследовать синергетические эффекты модельных биметаллических катализаторов в зависимости от отношения Pd/Au и структуры частиц.

Использование катализатора Pd–In/Al₂O₃, представляющего собой изолированные индием атомы палладия, в реакции гидрирования пропина параводородом показало, что данный катализатор проявляет селективность к парному присоединению 9,3 %, что является наибольшим значением, полученным до настоящего времени для гетерогенного газофазного гидрирования. Значительное усиление сигнала, а также высокая каталитическая активность катализатора Pd–In, позволили селективно получить МРТ-изображения гиперполяризованного пропилена.

Практическая значимость. Полученная новая информация о факторах, влияющих на активность гетерогенных катализаторов в парном присоединении водорода, может быть использована для разработки эффективных катализаторов, обеспечивающих высокие уровни поляризации в совокупности с высокой каталитической активностью. Детальное понимание процесса парного присоединения водорода важно для развития подходов по получению контрастных агентов на основе гетерогенного эффекта ИППЯ как в газовой, так и жидкой фазах.

Положения, выносимые на защиту:

- Данные о возможности использования гидрирования с участием параводорода в качестве чувствительной реакции для косвенного установления структурных изменений на поверхности катализатора Pd/TiO₂ и факторы, влияющие на парность присоединения водорода к субстрату в гетерогенном гидрировании.
- Влияние предварительной обработки металлических катализаторов, нанесенных на диоксид титана, M/TiO₂ (M — Pt, Pd, Rh и Ir), на их активность в парном присоединении водорода.
- Влияние способа приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на их активность и селективность к парному присоединению водорода с целью получения эффективных катализаторов для поляризации газов.

- Результаты исследования синергетического эффекта в случае биметаллических катализаторов Pd–Au, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит, и влияние структуры биметаллических частиц на их активность в парном присоединении водорода.
- Результаты исследования причин высокой активности катализатора Pd–In/Al₂O₃ в парном присоединении водорода в реакции селективного гидрирования пропина, достаточной для регистрации МРТ изображения гиперполяризованного пропилена в полном пространстве модельного объекта с высоким пространственным разрешением.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов и проведении всех описанных в работе экспериментов, за исключением приготовления и характеристики катализаторов. Автор принимал участие в обработке экспериментальных данных, а также в обсуждении и интерпретации результатов, в написании публикаций по результатам работы.

Апробация результатов. Основные результаты по теме работы изложены в 6 статьях, опубликованных в международных рецензируемых журналах, а также в 12 тезисах докладов международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка работ, опубликованных по теме диссертации, списка литературы и четырех приложений. Полный объем диссертации составляет 125 страниц с 27 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 200 наименований.

1. Литературный обзор

1.1. Поляризация в магнитном резонансе

В методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР) сигнал возникает из-за разности заселенностей ядерных спиновых состояний, возникающей из-за снятия вырождения при помещении системы во внешнее магнитное поле B_0 (ядра с направленными «вдоль поля» и «против поля» магнитными моментами имеют различную энергию). Это объясняется эффектом Зеемана, согласно которому угловой момент ядерного спина с ненулевым магнитным моментом (т.е. с квантовым ядерным числом $I > 0$) квантуется вдоль направления внешнего магнитного поля B_0 . Данное квантование приводит к набору $2I + 1$ возможных ядерных спиновых состояний и возникает возможность перехода с одного уровня на другой. Каждый энергетический уровень связан с магнитным квантовым числом m (оно может принимать значения, равные $-I; -I + 1; \dots; I - 1; I$) и обладает энергией, равной $E_m = -m\gamma\hbar B_0$, где γ — гиромагнитное отношение ядра, \hbar — приведенная постоянная Планка. На рисунке 1.1 показана схема энергетических уровней для ядра со спином $I = \frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле.

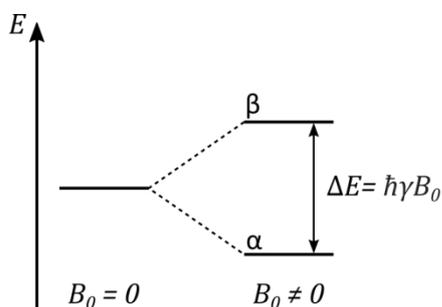


Рисунок 1.1. Схема энергетических уровней для ядра со спином $I = \frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле B_0 ; α означает, что проекция углового момента ядерного спина равна $\frac{1}{2}$, а β означает, что проекция спина равна $-\frac{1}{2}$.

При этом сигнал ЯМР прямо пропорционален нормированной разности заселенностей зеемановских уровней, так называемой поляризации, P . Для спинов $I = \frac{1}{2}$ поляризация в тепловом равновесии (равновесная поляризация) определяется выражением:

$$P = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta}, \quad (1.1)$$

где $N_{\alpha(\beta)}$ — заселенность зеемановских уровней. В свою очередь заселенность зеемановских уровней $N_{\alpha(\beta)}$ определяется распределением Больцмана $N_{\alpha(\beta)} = e^{-\frac{E_{\alpha(\beta)}}{kT}}$, где k — постоянная Больцмана и T — температура системы. Подставив вышеуказанную зависимость заселенности уровней от температуры в уравнение (1.1), получаем, что равновесная поляризация ядерных спинов $I = \frac{1}{2}$ определяется выражением:

$$P = \frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{N_{\alpha} + N_{\beta}} = \frac{e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}} - e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}}}{e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}} + e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}}} = th\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}\right). \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) можно упростить, используя высокотемпературное приближение для экспериментов при комнатной температуре, и получить, что $P \sim \frac{\gamma\hbar B_0}{2kT}$. Так, для протонов при комнатной температуре и магнитном поле стандартного магнитно-резонансного томографа (3 Тл) равновесная поляризация составляет $1,03 \cdot 10^{-5}$, эффективно означая, что только один протон из $\sim 10^5$ дает вклад в наблюдаемый сигнал ЯМР. Из вида выражения для поляризации понятно, что чувствительность в спектроскопии ЯМР можно повысить за счет увеличения напряженности внешнего магнитного поля B_0 ; так, в настоящее время коммерчески доступен спектрометр ЯМР с напряженностью магнитного поля 28,2 Тл [7].

Однако альтернативным подходом по увеличению чувствительности ЯМР являются методы *гиперполяризации*. Данный термин обобщает ряд методов, заключающихся в создании временной неравновесной заселенности ядерных спиновых подуровней, значительно отличающейся от диктуемой распределением Больцмана равновесной заселенности. Эффективность определенного метода гиперполяризации может быть охарактеризована количественно с использованием такого понятия, как коэффициент усиления сигнала ЯМР или же уровень поляризации. Коэффициент усиления ε рассчитывается как отношение сигнала ЯМР, наблюдаемого с использованием (S_{HP}) и без использования гиперполяризации ($S_{терм}$) в одинаковых условиях:

$$\varepsilon = \frac{S_{HP}}{S_{терм}} = \frac{P_{HP}}{P_{терм}}, \quad (1.3)$$

причем сигнал неполяризованного продукта пропорционален термической поляризации $P_{терм}$, определяемой выражением (1.2). В свою очередь, уровень поляризации рассчитывается как произведение коэффициента усиления на равновесную

поляризацию $P_{\text{терм}}$; сравнение уровней поляризации является наиболее рациональным способом сравнения эффективности различных методов гиперполяризации.

Важно отметить, что явление ядерной спиновой релаксации приводит к тому, что для однажды гиперполяризованного образца созданная неравновесная заселенность ядерных подуровней будет потеряна с характерной временной константой, как правило, T_1 — константой спин-решеточной релаксации. Иначе говоря, полученная неравновесная поляризация будет экспоненциально спадать к значению термической поляризации $P_{\text{терм}}$ с постоянной T_1 . В зависимости от поляризуемого образца и условий эксперимента, время «жизни» гиперполяризации составляет несколько секунд или минут. Для малых молекул в газовой фазе (пропан, пропилен и т.п.) релаксация, в основном, вызвана спин-вращательным взаимодействием [8]. В быстро вращающейся молекуле (или части молекулы, такой как метильная группа, CH_3 -) локальные флуктуации магнитного поля генерируются вращательным движением, что приводит к быстрой спин-решеточной релаксации T_1 .

1.2. Методы гиперполяризации в магнитном резонансе

Из вида выражения (1.2) становится понятно, что уровень равновесной поляризации растёт с увеличением напряженности магнитного поля и с понижением температуры. На этом простом явлении основан криогенный метод гиперполяризации (также известен как «brute force»). Например, при одной и той же напряженности поля магнитного поля равновесная поляризация будет в 100 раз больше при 3 К, чем при 300 К. Еще более существенный выигрыш может быть достигнут путем охлаждения до температур порядка милликельвин. В данном методе значительные уровни поляризации достигаются за счет охлаждения образца до криогенных температур (как правило, от 100 мК до < 4 К) в присутствии сильного магнитного поля (например, 14 Тл) до установления равновесной в данных условиях спиновой поляризации [9]. При этом, детектирование сигнала ЯМР совсем необязательно должно проходить в том же магнитном поле, в котором поляризуется образец. Более того, разделение стадий поляризации и детектирования сигнала бывает выгодно и объясняется тем, что требования к однородности магнитного поля, в котором поляризуется образец, менее строгие (точности в несколько процентов достаточно), в то время как для эффективного детектирования сигнала ЯМР однородность магнитного поля должна находиться в пределах нескольких миллионных долей (м.д.). Однако получаемые данным методом протонные уровни поляризации ограничены на уровне $< 1\%$ при достижимых на сегодняшний момент напряженностях магнитных полей и температурах; ситуация ухудшается тем, что для установления равновесной при данных условиях спиновой поляризации требуется продолжительное время, что связано с большими временами T_1 для многих интересующих соединений при криогенных температурах [10].

В соответствии с выражением (1.2) равновесная поляризация электронов намного выше, чем поляризация протонов, поскольку гиромагнитное отношение для электронов γ_e больше, чем для ядер γ_n ; например, для протонов отношение $\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \sim 660$, а для других магнитных ядер — еще больше. На этом основан метод динамической поляризации ядер (ДПЯ), в котором ядерные спины поляризуются за счет термически равновесной спиновой поляризации электронов [11]. Так, при температуре 1-2 К и постоянном магнитном поле ≥ 7 Тл равновесная электронная поляризация может достигать порядка 100 %, в то время как в тех же условиях протонная поляризация ограничена $< 1\%$. Тем не менее, сверхтонкое взаимодействие ядер с электронами делает возможным создание большой степени поляризации ядер без использования сверхвысоких полей или сверхнизких

температур — равновесная поляризация электронов переносится на близлежащие ядерные спины путем накачки ЭПР переходов электронов в микроволновом диапазоне. Метод динамической поляризации ядер нашел широкое применение в области ЯМР твердого тела для характеристики активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов [12]. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле позволяет получать уникальную информацию о локальном окружении магнитных ядер на поверхности на атомарном уровне, [13] однако из-за низкой концентрации поверхностных частиц в образце, а также из-за характерной для гетерогенных катализаторов неоднородности, проблема низкой чувствительности ЯМР для характеристики гетерогенных катализаторов встает особенно остро. Так, например, для мезопористых кремнезёмов с большой удельной поверхностью ($S_{уд} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$) типичная концентрация поверхностных функциональных групп составляет всего 0,01–1,5 ммоль/г (0,002–0,3 ммоль/мл), что на 1–2 порядка ниже, чем в массивном твердом образце. Проблема усугубляется с уменьшением удельной поверхности. Однако, за счет введения в образец поляризуемых молекул (как правило, пропиткой порошкообразного образца раствором стабильного бирадикала [14]), последующего охлаждения образца до $\sim 100 \text{ К}$ и облучения микроволновым излучением вблизи ларморовской частоты электронов, термическая поляризация спинов электронов радикалов переносится на близлежащие ядерные спины, тем самым увеличивая ядерную поляризацию магнитных атомов на поверхности (метод получил название динамической поляризации ядер на поверхности DNP SENS) [15]. Максимально достижимое усиление в методе DNP SENS ограничено отношением $\frac{\gamma_e}{\gamma_n}$, где γ_e и γ_n — гиромагнитное отношение электрона и поляризуемого ядра, соответственно. Усиления сигнала обычно находятся в диапазоне от 10 до 200; однако даже незначительное усиление сигнала приводят к ощутимому сокращению длительности эксперимента, поскольку продолжительность эксперимента обратно пропорциональна квадрату усиления. Изначально таким методом усиливались сигналы от ^{29}Si (ядерный спин $I = \frac{1}{2}$; природное содержание изотопа ^{29}Si составляет 4,7 %) в мезопористых кремнеземах и нанесенных на диоксид кремния катализаторах [16–19]. Однако, область применения данного метода была расширена, что позволило на атомном уровне характеризовать поверхности оловосодержащих цеолитов ($I_{^{129}\text{Sn}} = \frac{1}{2}$; природное содержание изотопа составляет 8,7 %) [20,21], металлоорганических каркасов (используя, например, ядра ^{13}C , ^{15}Ni ^{27}Al) [22,23], а также нанесенные наночастицы металлов [24,25].

Другим методом гиперполяризации, который также нашел широкое применение в области гетерогенного катализа, является спин-обменная оптическая поляризация (СООП) благородных газов. Данный метод заключается в гиперполяризации ядерных спинов атомов благородных газов (^3He , ^{129}Xe , ^{131}Xe и ^{83}Kr) за счет обмена с поляризованными электронами щелочных металлов [26]. В этом смысле данный метод отличается от метода ДПЯ, в котором сами по себе электроны не гиперполяризованы. В методе СООП ячейка, содержащая щелочной металл (как правило, рубидий или цезий [27]), помещается в постоянное магнитное поле и нагревается для создания паров щелочных металлов. Лазерное резонансное излучение с круговой поляризацией используется для спин-селективной оптической накачки перехода D1 атомов щелочных металлов, что приводит к неравновесной поляризации электронных спинов. Затем гиперполяризация электронных спинов щелочного металла переносится на ядерные спины благородных газов в результате столкновений. Способность метода СООП производить гиперполяризованные гелий-3 и ксенон-129 с уровнем поляризации $> 50\%$ при значительных скоростях [28,29] открыла возможность преclinical исследований применения гиперполяризованных газов для функциональной магнитно-резонансной томографии легких с целью ранней диагностики и изучения болезней легких [30–33]. Что касается физико-химических приложений, особое внимание привлекла спектроскопия ЯМР на ядрах ^{129}Xe благодаря уникальной чувствительности параметров ЯМР ^{129}Xe к окружению ксенона, в том числе к слабым вандер-ваальсовым взаимодействиям. Сочетание химической инертности ксенона с отсутствием фонового сигнала делает гиперполяризованный методом СООП ксенон уникальным зондом для изучения пористых материалов [34–36].

Перечисленные выше методы гиперполяризации ядерных спинов так или иначе основаны на переносе поляризации с электронов на ядра. Однако гиперполяризация ядерных спинов может быть достигнута за счет использования параводорода — ядерного спинового изомера молекулы водорода с полным ядерным спином $I = 0$ — в реакции гидрирования или химического обмена. Несмотря на то, что параводород сам по себе не виден в спектре ЯМР, он несет в себе некоторую упорядоченность ядерных спинов, скрытую в синглетном состоянии. Данная упорядоченность может быть переведена в наблюдаемую намагниченность посредством введения параводорода в реакцию гидрирования, причем исходная симметрия молекулы водорода должна быть нарушена; при этом сигналы ЯМР продуктов и интермедиатов могут быть усилены в 1000-10000 раз [1,37,38]. На этом эффекте развивается целый ряд методов (получили обобщенное название «индуцированная параводородом поляризация ядерных спинов» или ИППЯ),

которые на данный момент уступают методу ДПЯ по универсальности, но зато значительно проще реализуются на практике при существенно меньших затратах на необходимое оборудование. Более того, поскольку гиперполяризация создается в процессе химической реакции, становится возможным детектировать интермедиаты и побочные продукты реакции с участием водорода и/или водородного обмена, что позволяет устанавливать механизмы каталитических реакций и изучать кинетические особенности.

Далее методы ИППЯ будут рассмотрены более подробно.

1.3. Индуцированная параводородом поляризация ядер

1.3.1. Спиновые изомеры водорода

Существование ядерных спиновых изомеров симметричных молекул является следствием законов квантовой статистики систем тождественных частиц [39,40]. Наиболее известны спиновые изомеры молекулярного водорода — ортоводород ($o\text{-H}_2$) и параводород ($p\text{-H}_2$). Существование двух спиновых изомеров водорода было предсказано Гейзенбергом [41] и Хундом [42] еще в 1927 году в попытках объяснить аномальную удельную теплоемкость водорода при низких температурах, обнаруженную Эйкенем, а также объяснить чередование интенсивностей во вращательном спектре молекулы водорода [43]. Два года спустя Бонхофферу и Хартеку удалось экспериментально получить параводород, а также показать возможность *орто-пара* конверсии спиновых изомеров водорода [44]. Не вникая в историю развития данного вопроса, рассмотрим его современное объяснение.

Молекула водорода состоит из двух эквивалентных атомов водорода, каждый из которых имеет ядро со спином $I = \frac{1}{2}$ и электрон. Полная волновая функция молекулы водорода в первом приближении может быть выражена как произведение волновых функций для ядер и электронов,

$$\psi_{\text{H}_2} = \psi^n \cdot \psi^e, \quad (1.4)$$

причем волновая функция для ядер (а также для электронов) должна быть антисимметрична относительно перестановки ядер атомов водорода (электронов) в соответствии с принципом Паули. Относительно волновой функции для ядер ψ^n можно записать следующее:

$$\psi^n = \psi_{rot}^n \cdot \psi_S^n, \quad (1.5)$$

где вращательная волновая функция ψ_{rot}^n зависит только от вращения молекулы, а ядерная спиновая волновая функция ψ_S^n описывает состояние ядерных спинов. Для системы из двух эквивалентных ядерных спинов $\frac{1}{2}$, ядерная спиновая волновая функция ψ_S^n может принимать четыре состояния — одно из которых синглетное (S), а три остальных — триплетные (T):

$$\begin{aligned}
|T_{+1}\rangle &= |\alpha\alpha\rangle \\
|S_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) & |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \\
|T_{-1}\rangle &= |\beta\beta\rangle.
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Для синглетного состояния полный ядерный спин равен нулю, а для триплетного — единице. Что касается симметрии относительно перестановки ядер, то синглетное состояние антисимметрично, а триплетные состояния симметричны. Вращательная волновая функция ψ_{rot}^n симметрична для четных значений вращательного квантового числа J и антисимметрична для нечетных. Таким образом, принцип Паули разрешает только комбинации симметричной вращательной волновой функции ($J = 0, 2, 4, \dots$) с антисимметричной ядерной спиновой волновой функцией и антисимметричной вращательной волновой функции ($J = 1, 3, 5, \dots$) с симметричной ядерной спиновой волновой функцией, чтобы полная волновая функция была антисимметрична относительно перестановки ядер. Отсюда возникает понятие спиновых изомеров водорода (по сути, квантовые состояния одной молекулы): ортоводорода с полным ядерным спином $I = 1$, который существует только для нечетных вращательных квантовых состояний, и параводорода с полным ядерным спином $I = 0$, который существует только для четных вращательных квантовых состояний.

Стандартный способ обогащения параводородом заключается в охлаждении газообразного водорода до низких температур в присутствии катализатора *орто-пара* конверсии. При этом соотношение между изомерами определяется отношением соответствующих вращательных статистических сумм:

$$\frac{N(n\text{-H}_2)}{N(o\text{-H}_2)} = \frac{\sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)\vartheta/T}}{3 \sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)\vartheta/T}} \tag{1.7}$$

где T — абсолютная температура, $\vartheta = \frac{h^2}{8\pi^2Ik}$ — характеристическая температура вымораживания вращений, определяемая моментом инерции молекулы I . При низких температурах равновесие смещается в пользу более энергетически выгодного *пара*-изомера, так что при температуре, близкой к температуре кипения, водород обогащен параводородом практически до 100%. На рисунке 1.2 показана зависимость доли изомеров в равновесной смеси в зависимости от температуры. По мере увеличения температуры, молекулы заселяют высокие энергетические состояния; так, например, при

температуре жидкого азота (77 К) равновесная концентрация параводорода составляет ~ 50 %. При комнатной температуре (298 К) водород представляет собой смесь параводорода и ортоводорода в соотношении 1 : 3, смесь с данным соотношением изомеров обычно называют нормальным водородом ($n\text{-H}_2$). При температуре выше комнатной, заселенность каждого из четырех возможных спиновых состояний остается неизменной, сохраняя соотношение 1 : 3. Таким образом, становится очевидно, что долю ортоводорода невозможно увеличить выше 75 % путем увеличения температуры [45]. Тем не менее, обогащение ортоводородом теоретически возможно достигнуть путем дистилляции, поскольку при температуре 20,39 К давление насыщенных паров параводорода составляет 786,8 мм рт. ст., а для ортоводорода — 745,7 мм рт. ст. [46]. Но для обогащения до 99 % потребуется колонна, как минимум, со 100 теоретическими тарелками, эксплуатируемая в диапазоне температур от 20,27 до 20,45 К и атмосферном давлении. Тем не менее, водород может быть обогащен *орто*-изомером, используя другое явление — при низких температурах ортоводород предпочтительнее адсорбируется на различных поверхностях, [47,48] что является следствием анизотропии адсорбционного потенциала. Так, методом трехстадийной адсорбции-десорбции нормального водорода с использованием оксида алюминия в качестве диамагнитного адсорбента (не катализирующего *орто-пара* конверсию водорода) при температуре 20,4 К удалось получить обогащенную ортоводородом до 99 % смесь [49].

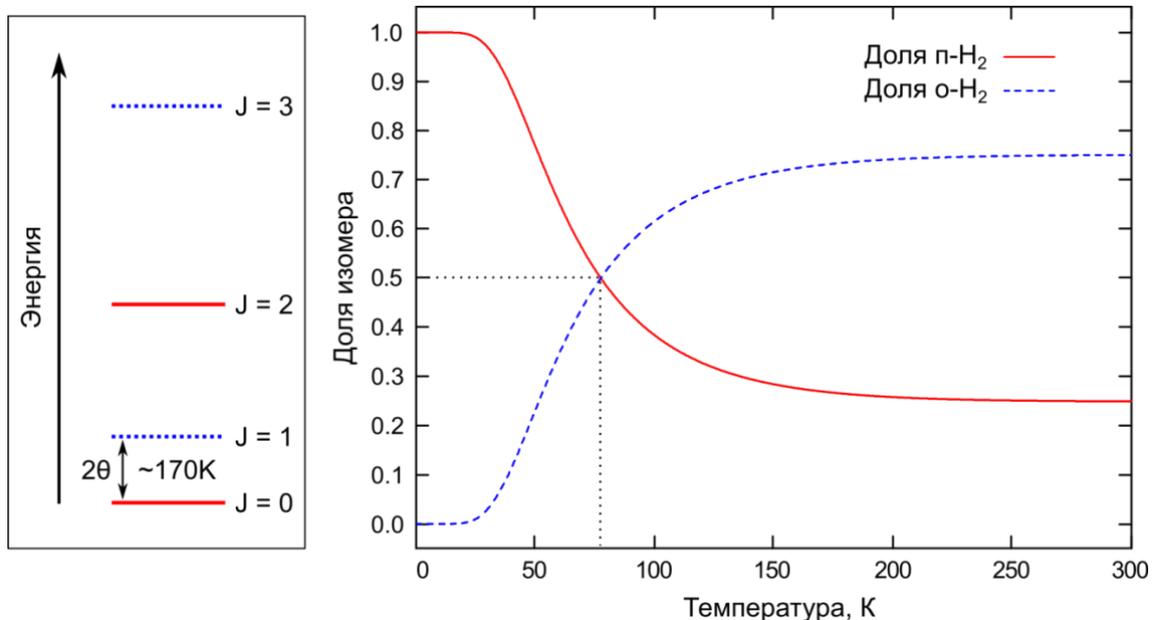


Рисунок 1.2. Слева: вращательные уровни энергии водорода; энергия $E = BJ(J + 1)$ обозначает вращательную энергию, где B — вращательная постоянная и J — вращательное квантовое число. Справа: температурная зависимость доли параводорода и ортоводорода, рассчитанная в

соответствии с уравнением 1.7. Пунктирной линией отмечена температура кипения жидкого азота, при которой соотношение *орто-пара* изомеров равно 1 : 1.

Поскольку переходы между синглетным и триплетными ядерными состояниями в молекуле водорода запрещены по симметрии,[50] соотношение между *орто*- и *пара*-изомерами практически не меняется после достижения термодинамического равновесия при заданной температуре [51]. Рассмотрим возможные механизмы *орто-пара* релаксации (характерное время T_S). Диполь-дипольная релаксация связана с прямым взаимодействием магнитных моментов через пространство; из-за теплового движения возникают флуктуации локальных полей, создаваемых магнитными моментами, что и вызывает релаксацию. Однако флуктуирующие локальные магнитные поля, индуцированные каждым спином в месте расположения другого, коррелированы [50], что означает, что данное взаимодействие не нарушает симметрию двух ядер и переходы между *пара*- и *орто*-изомерами остаются запрещенными. Как было сказано в разделе 1.1, спин-вращательная релаксация вызвана взаимодействием ядерных спинов с локальными магнитными полями, индуцированными вращением молекулы. В случае симметричной молекулы водорода вращение молекулы не может вызвать *орто-пара* конверсию, но влияет на время спин-решеточной релаксации T_1 . Релаксация, обусловленная анизотропией химического сдвига, также не может вызвать *орто-пара* конверсию молекулярного водорода поскольку данный механизм не может вызывать синглетную релаксацию для пары спинов с центром молекулярной инверсии между ними [52]. Поскольку синглетное состояние водорода невосприимчиво ко всем трем указанным механизмам релаксации, то в отсутствие внешних механизмов релаксации (наличие парамагнитных частиц, кислорода или столкновение о стенки) нагревание до комнатной температуры обогащенного *пара*-изомером водорода не приводит к потере обогащения, и полученный параводород можно хранить без обратной конверсии в течение длительного времени (T_S порядка нескольких месяцев) [53].

Однако важно понимать, что при охлаждении одного только молекулярного водорода соотношение между *орто*- и *пара*-изомерами останется 3: 1 и оба состояния с $J = 0$ и $J = 1$ будут заселены. Чтобы перевести населенность с $J = 1$ в состояние $J = 0$ требуется переворот ядерного спина, который запрещен в связи с законом сохранения углового момента. Спонтанные переходы от $J = 1$ к $J = 0$ имеют ожидаемую частоту перехода порядка 10^{-10} Гц [54], то есть они не происходят в каком-либо разумном масштабе времени. Чтобы заселить основное вращательное состояние, требуется катализатор, временно нарушающий симметрию молекулярного водорода. С целью

получения параводорода зачастую используют катализаторы *орто-пара* конверсии, ускоряющие процесс достижения термодинамического равновесия. Данные катализаторы представляют собой парамагнитные вещества, такие как, например, гидроокись железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})$ или активированный уголь [44]. *Орто-пара* конверсия молекул водорода в присутствии парамагнитных частиц объясняется тем, что неоднородное магнитное поле, создаваемое магнитным моментом неспаренного электрона парамагнитного вещества, создает возмущение между изначально ортогональными *орто*- и *пара*-состояниями, вызывая синглет-триплетный ядерный переход вместе с вращательным переходом [55].

Квантовая механика накладывает жесткие ограничения на волновую функцию не только для молекулярного водорода, но и для других газообразных симметричных молекул, таких как H_2O , CH_4 (метан), CH_3F (фторметан), C_2H_4 (этилен) и ряда других. Число ядерных спиновых изомеров молекулы определяется типом симметрии данной молекулы; например, молекулы воды и фторметана, как и молекулярный водород, существуют в виде *орто*- и *пара*-модификаций. В свою очередь молекула метана имеет три спиновых изомера, а этилен — четыре. Обогащение спиновых изомеров водорода (а также молекулярного дейтерия, D_2 , и молекулярного трития, T_2) за счет простого охлаждения возможно благодаря аномально малому моменту инерции и, как следствие, большому энергетическому зазору ($\Delta E = 2\vartheta$, где ϑ — характеристическая температура вымораживания вращений, обратно пропорциональная моменту инерции) между первыми вращательными уровнями для параводорода и ортоводорода с $J = 0$ и $J = 1$, соответственно (рисунок 1.2). Энергетический зазор между параводородом и ортоводородом определяется именно энергией данного вращательного перехода, который составляет ~ 170 К или $1,42$ кДж/моль, а не энергией перехода между ядерными спиновыми подуровнями, которая составляет $1,1 \cdot 10^{-7}$ Дж/моль [56]. При этом температура перехода в жидкое состояние для молекулы водорода аномально низка и составляет $20,4$ К.

Для других симметричных молекул разность энергий для разных спиновых изомеров значительно меньше, а температура перехода в конденсированное состояние — существенно выше [57]. Например, для молекулы воды разность энергий между *орто*- и *пара*-состояниями составляет около $284,7$ Дж/моль, а температура плавления равна 273 К, [58] что делает невозможным обогащение спиновых изомеров воды за счет простого охлаждения. Для обогащения спиновых изомеров симметричных молекул в газовой фазе многообещающим подходом представляется использование эффекта светоиндуцированного дрейфа (СИД). Он заключается в том, что под воздействием

лазерного излучения в определенных условиях возникает движение (дрейф) компонентов газовой смеси относительно друг друга. Касательно спиновых изомеров симметричных молекул, данный метод был распространен на их пространственное разделение [59]. Метод разделения спиновых изомеров основан на селективном лазерном возбуждении колебаний в одном из спиновых изомеров и за счет эффекта Доплера частота возбуждаемого перехода выбранного спинового изомера зависит от того, в каком направлении эта молекула движется по отношению к направлению распространения лазерного луча. При возбуждении размер молекулы увеличивается и, как следствие, данная молекула чаще сталкивается с остальными молекулами, что приводит к замедлению движения выбранного спинового изомера в выбранном направлении. В это время этот же спиновый изомер, движущийся в противоположном направлении, не поглощает лазерное излучение и продолжает двигаться без изменения скорости. Метод на основе СИД успешно применен для разделения спиновых изомеров разнообразных молекул [57], что послужило основой для развития теории квантовой релаксации, описывающей взаимное превращение спиновых изомеров симметричных молекул и позволяющей оценивать характерные скорости таких превращений. Метод СИД был использован в том числе и для обогащения спиновых изомеров этилена и измерения времен их взаимной конверсии [60]. В результате показано, в частности, что для молекулы этилена, имеющей центр симметрии, взаимные превращения спиновых изомеров с разной четностью по отношению к операции пространственной инверсии не наблюдались на временах эксперимента (десятки минут), т.е. такие состояния являются достаточно долгоживущими.

Тем не менее, возможности метода СИД для получения обогащенных спиновых изомеров достаточно ограничены — это связано, в первую очередь, с плохой масштабируемостью. Других методов обогащения спиновых изомеров, которые бы позволяли получать необходимые количества ядерных спиновых изомеров для их применения в ЯМР, не существует. Таким образом, в силу своей уникальности молекулярный водород (а также дейтерий) является фактически единственной молекулой, для которой в настоящее время может быть осуществлено обогащение спиновых изомеров.

1.3.2. Основы индуцированной параводородом поляризация ядерных спинов

Как уже упоминалось в разделе 1.3.1, параводород несет в себе некоторую упорядоченность ядерных спинов, скрытую в синглетном состоянии. Однако сам по себе параводород не приводит к усилению сигнала ЯМР, поскольку переходы между синглетным и триплетными состояниями в ЯМР также запрещены, в результате чего непосредственно сам параводород не дает сигнала. Сигнал ЯМР от молекулярного водорода обусловлен наличием ортоводорода, а точнее — переходами между триплетными состояниями ортоводорода. Для достижения усиления сигнала ЯМР за счет использования параводорода необходимо снять запрет на синглет-триплетные переходы, что становится возможным с нарушением симметрии двух атомов водорода. В классическом варианте ИППЯ симметрию параводорода можно нарушить, например, путем введения параводорода в реакцию гидрирования ненасыщенного субстрата. В 1986 году Клиффорд Бауэрс и Дэниэл Вайтекамп предположили, что синглетный спиновый порядок параводорода может быть преобразован в наблюдаемое усиление сигнала ЯМР продуктов реакции гидрирования параводородом [61]. Вскоре данный эффект был экспериментально подтвержден — значительные усиления сигнала ЯМР ^1H наблюдались для продукта реакции гидрирования акрилонитрила, пропионитрила, на катализаторе Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [2]. При этом требование неэквивалентности протонов, пришедших из молекулы параводорода, необходимо, чтобы произошла конверсия из ненаблюдаемого в ЯМР синглетного состояния параводорода в наблюдаемые триплетные состояния. Обычно, для этого используют такой асимметричный ненасыщенный субстрат, чтобы протоны, пришедшие из молекулы параводорода, испытывали разные химические сдвиги в молекуле продукта. При этом для сохранения спиновой корреляции протонов параводорода гидрирование должно протекать по механизму парного присоединения, то есть два атома водорода из одной молекулы параводорода должны оказаться в одной молекуле продукта реакции гидрирования. Более того, присоединение молекулы параводорода к субстрату должно протекать относительно быстро, иначе спиновая корреляция протонов параводорода будет утеряна из-за ядерной спиновой релаксации. Неудивительно, что первые эксперименты по наблюдению эффектов ИППЯ были проведены при использовании гомогенного катализатора Уилкинсона, для которого характерно парное присоединение водорода [62].

Для описания эффектов, наблюдаемых при использовании параводорода в реакции гидрирования, рассматривают простейшую модель заселенности ядерных подуровней — двухспиновую систему AX, где A и X — два протона в продукте гидрирования,

пришедшие из молекулы параводорода, причем разница резонансных данных ядер $\Delta\nu$ значительно больше константы спин-спинового взаимодействия между ядрами J_{AX} , $\Delta\nu \gg J_{AX}$. Для системы AX, образованной в результате присоединения параводорода в реакции гидрирования, в сильном магнитном поле существуют четыре энергетических спиновых состояния: $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ (рисунок 1.3).

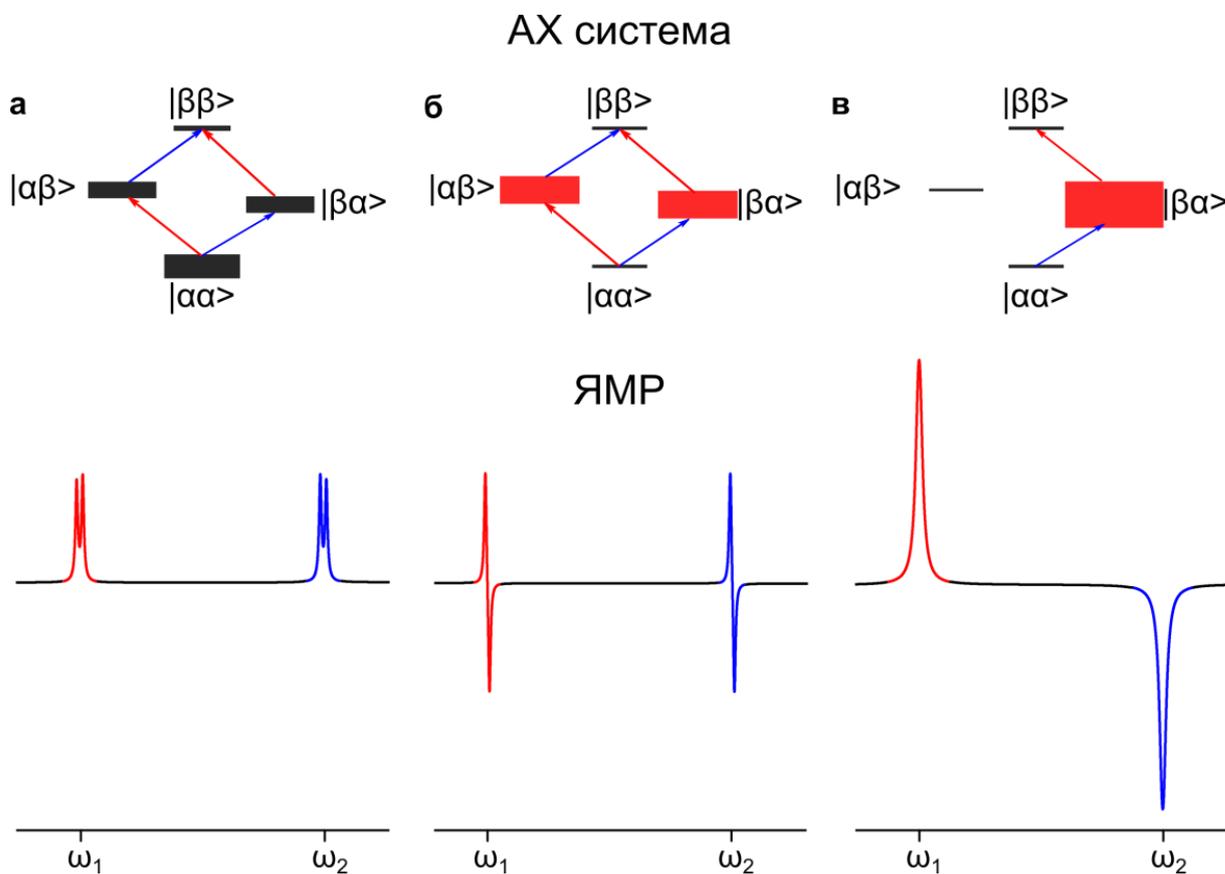


Рисунок 1.3. Схема заселенностей спиновых подуровней системы AX и соответствующие спектры ЯМР ^1H в случае использования нормального водорода (а); эксперимента PASADENA (б); эксперимента ALTADENA (в). Ширины подуровней схематично отображают заселенности.

Использование нормального водорода в реакции гидрирования с последующей регистрацией спектров ЯМР ^1H приводит к наблюдению в спектре продукта двух дублетов с соответствующими химическими сдвигами (рисунок 1.3, а). Однако в случае использования параводорода ситуация значительным образом меняется. Если реакция гидрирования протекает в сильном магнитном поле внутри спектрометра ЯМР, то в основном будут заселены спиновые подуровни $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$ продукта реакции, соответствующие симметрии параводорода (рисунок 1.3, б). При этом в спектре ЯМР ^1H будут наблюдаться два характерных антифазных мультиплета для продукта реакции, данная методика эксперимента получила название PASADENA (Parahydrogen And

Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment) [2]. В случае проведения реакции гидрирования в слабом магнитном поле (например, в магнитном поле Земли) с последующим адиабатическим (с сохранением заселенности спиновых подуровней) переносом продуктов гидрирования в сильное магнитное поле спектрометра ЯМР, в основном будет заселен нижний спиновый ядерный подуровень $|\alpha\beta\rangle$ или $|\beta\alpha\rangle$ (в зависимости от знака константы спин-спинового взаимодействия J_{AX}) (рисунок 1.3, в), а в спектре ЯМР ^1H будут наблюдаться адсорбционный и эмиссионный сигналы. Данная методика проведения эксперимента была впервые описана в работе [63] и получила название ALTADENA — Adiabatic Longitudinal Transport After Dissociation Engenders Nuclear Alignment. Оба эффекта PASADENA и ALTADENA получили обобщенное название — индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) [1,37,38]. Однако, данная схема может лишь качественно объяснить наблюдаемые эффекты ИППЯ, для описания же более сложных систем и расчета теоретических коэффициентов усиления сигнала в спектрах ЯМР ^1H необходимо использовать формализм матрицы плотности.

Полученная с использованием параводорода поляризация не зависит от величины внешнего магнитного поля и составляет 50 % для PASADENA и 100 % ALTADENA эксперимента,[1] а значит, судя по виду выражения (1.3) в разделе 1.1, теоретические коэффициенты усиления сигналов ЯМР в случае проведения PASADENA (ε_{PAS}) и ALTADENA (ε_{ALT}) экспериментов могут быть представлены в виде:

$$\varepsilon_{PAS} = \frac{1}{2P_{\text{терм}}} = f \frac{kT}{\gamma\hbar B_0}, \quad \varepsilon_{ALT} = \frac{1}{P_{\text{терм}}} = f \frac{2kT}{\gamma\hbar B_0}, \quad (1.8)$$

где нормировочный фактор $f = \frac{4x_p - 1}{3}$, а x_p — доля параводорода в смеси орто/параводорода.

Так, например, для протонов при температуре 298 К и напряженности магнитного поля 7,1 Тл сигналы ЯМР усилены в ~ 13000 раз при использовании 50 % параводорода в эксперименте ALTADENA (и в ~ 6500 раз в эксперименте PASADENA). Из вида уравнений понятно, что коэффициенты усиления обратно пропорциональны величине внешнего магнитного поля, поэтому значительно более высокие усиления могут быть достигнуты в слабых магнитных полях. Так, сигнал ЯМР может быть усилен в несколько тысяч раз в магнитном поле современных спектрометров и в миллионы раз в слабых магнитных полях.

Помимо использования параводорода, в литературе показана возможность использования ортодейтерия для усиления сигнала ЯМР. Как было уже сказано в

разделе 1.3.1, по аналогии с молекулярным водородом (H_2) можно получить обогащение спиновых изомеров для молекулярного дейтерия (D_2) за счет простого охлаждения в присутствии катализатора *орто-пара* конверсии. Однако ядро дейтерия обладает спином $I = 1$ и, следовательно, полная волновая функция молекулы симметрична относительно перестановки ядер. Как следствие этого, в отличие от молекулярного водорода, *орто*-изомер молекулы дейтерия с симметричной ядерной функцией имеет симметричную вращательную волновую функцию с четными вращательными состояниями. И поэтому *орто*-изомер является более энергетически предпочтительным и может быть обогащен при охлаждении до криогенных температур с использованием подходящего катализатора. Так, например, при температуре жидкого азота (77 К) равновесная доля *орто*-дейтерия составляет 71 % против 66,7 % при комнатной температуре. При 30 К равновесная доля *орто*-дейтерия составляет 92 %. Впервые Баргоном и коллегами было показано, что с использованием *орто*-дейтерия возможно наблюдение усиления сигнала ЯМР 2H в реакции гидрирования по аналогии с эффектом ИППЯ,[64] авторы предложили название данного эффекта — ODIN или Ortho Deuterium Induced Nuclear Alignment [65]. Эффект ODIN кажется перспективным для изучения механизмов протекания стереоселективных реакций.

1.3.3. Индуцированная параводородом поляризация ядер в гомогенном катализе

Поскольку гиперполяризация в методе ИППЯ создается в процессе химической реакции, становится возможным детектировать интермедиаты и побочные продукты реакции с участием водорода и/или водородного обмена — эффект ИППЯ заключается в значительном усилении сигнала ЯМР ^1H за счет парного присоединения параводорода к кратной связи неопределенного соединения, тем самым позволяя проследить в какие положения в продукте реакции присоединились атомы водорода, изначально пришедшие из одной молекулы параводорода. Это делает ИППЯ уникальным методом для изучения механизмов с участием водорода.

В первую очередь, метод ИППЯ получил широкое распространение в механистических исследованиях гомогенных каталитических реакций. Это связано с тем, что стадия парного присоединения водорода, необходимая для наблюдения эффекта ИППЯ, является характерной особенностью для большого числа катализаторов данного класса. Поэтому с момента первого наблюдения эффекта ИППЯ, большое количество различных исследований было посвящено изучению интермедиатов гомогенных реакций гидрирования — гидридных комплексов переходных металлов [37,66].

Ярким примером уникальных возможностей метода ИППЯ в механистических исследованиях может служить работа [67], в которой с использованием метода ИППЯ были изучены изомеры интермедиата $\text{IrClH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, образующиеся в реакции окислительного присоединения водорода к комплексу Вaska — $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Считалось, что парное присоединение водорода к данному комплексу протекает исключительно к оси $\text{O}=\text{C}-\text{Ir}-\text{Cl}$ с образованием *цис-транс*- $\text{IrClH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [68]. Поляризованные сигналы гидридов данного комплекса наблюдались в спектре ЯМР ^1H (рисунок 1.4, изомер № 1). Однако с использованием параводорода было обнаружено, что также протекает присоединение молекулярного водорода и к оси $\text{P}-\text{Ir}-\text{P}$ с образованием минорного комплекса *цис-цис*- $\text{IrClH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (рисунок 1.4, изомер № 2), структура которого подтверждена двумерными экспериментами ЯМР. Отношение интенсивностей резонансных линий в гидридной области для изомеров составило № 1 : № 2 = 100, что демонстрирует исключительные возможности метода ИППЯ для обнаружения соединений в очень низкой концентрации.

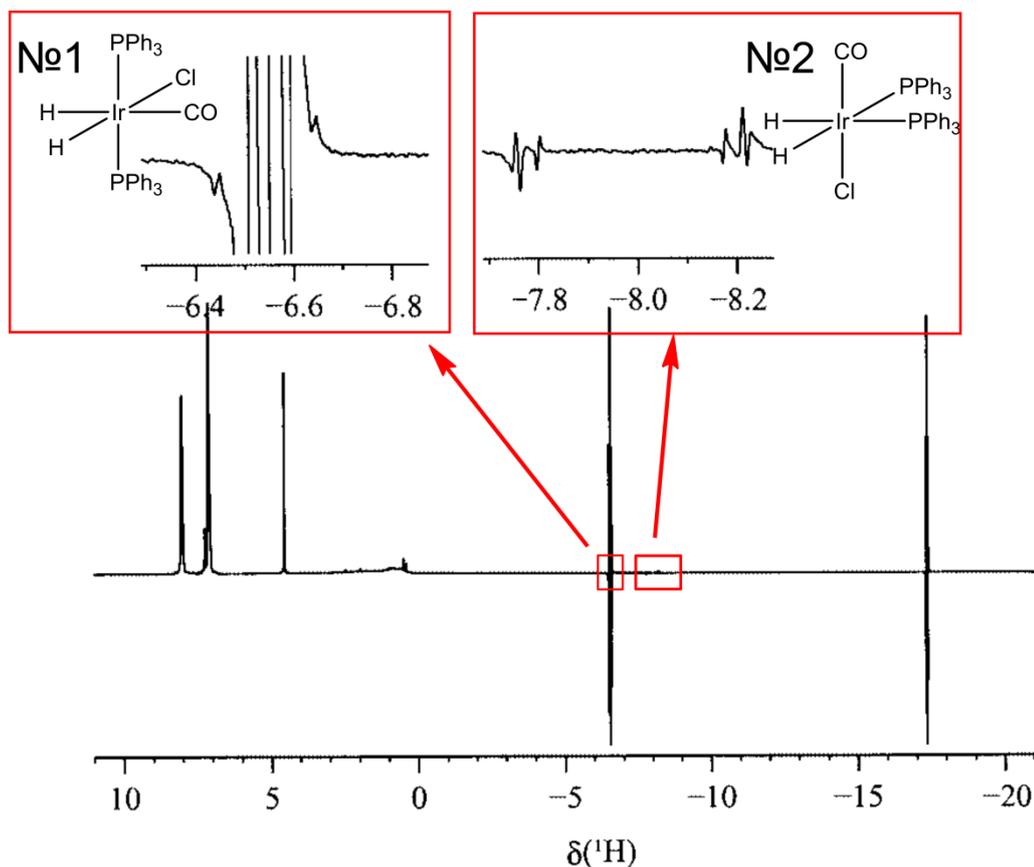


Рисунок 1.4. Спектр ЯМР ^1H дигидридных комплексов, описанных в работе [67].

Также комбинирование кинетических методов исследования механизмов реакций и метода ИПЯ [69,70] позволяет косвенным образом подтверждать протекание определенных стадий, хотя короткие времена жизни промежуточных продуктов препятствуют их прямому детектированию. Например, в работе [69] показано, что в зависимости от природы катализатора (катализатор Уилкинсона, либо катионный родиевый комплекс) гидрирование параводородом 1,4-дигидро-1,4-эпоксинафталина с образованием единственного продукта, 1,4-эпокситетралина, приводит к наблюдению совершенно разных гиперполяризованных ЯМР спектров продуктов реакции. Различие формы поляризованных линий в спектре ЯМР одинакового конечного продукта объясняется разным вкладом триплетного состояния к исходному чисто синглетному состоянию ядер параводорода в реакции гидрирования. Было предположено, что смешение синглетного и триплетного состояний водорода может произойти, если протоны параводорода координируются к катализатору достаточно долго и обратимо в магнитно-неэквивалентные положения, что приводит к потере спиновой корреляции атомов водорода. То есть различия в спектрах объясняется различными способами активации водорода на катализаторе, в частности, различной координацией и временем нахождения молекулы водорода в промежуточном соединении в ходе каталитического цикла.

Установлено, что при активации водорода на катализаторе Уилкинсона атомы водорода в промежуточном дигидридном комплексе находятся в магнитно-неэквивалентных положениях, тем самым начинается процесс релаксации, и при сравнении моделированных спектров с экспериментальными, показано, что время нахождения атомов водорода в промежуточном комплексе, т.е. время жизни промежуточного дигидридного комплекса Уилкинсона составляет порядка $> 1,7 \cdot 10^{-3}$ с. Также данный метод был использован для изучения образования и распада комплексов субстрат-катализатор в реакции гидрирования различных производных стирола в присутствии катионного комплекса Rh^+ [70] и показано влияние электрон-донорных свойств заместителя в пара-положении аренового кольца на скорость образования комплекса субстрат-катализатор.

Не так давно был представлен другой метод гиперполяризации на основе параводорода, не предполагающий введение водорода в необратимую реакцию гидрирования. Как было описано в предыдущем разделе 1.3.1, параводород является уникальным источником гиперполяризации, введение параводорода в реакцию гидрирования позволяет значительно усилить сигнал ЯМР. Для использования скрытой неравновесной поляризации параводорода необходима дополнительная стадия, направленная на нарушение симметрии молекулярного параводорода. Обычно в эффекте ИППЯ такой стадией нарушения симметрии является присоединение параводорода к ненасыщенной $C=C$ или $C \equiv C$ связи субстрата в результате каталитического гидрирования. Однако, как оказалось, перенос поляризации с параводорода к целевому субстрату может осуществляться без необходимости проведения необратимой реакции гидрирования. Так, недавно был разработан другой подход, заключающийся в усилении сигнала посредством обратимого взаимодействия (Signal Amplification by Reversible Exchange или SABRE) молекулы-мишени и параводорода на специально разработанном комплексе переходного металла. При этом в методе SABRE поляризованный субстрат не претерпевает химических изменений и остается неизменным [71]. «Обратимый обмен» в аббревиатуре SABRE означает, что параводород и целевая молекула обратимо связываются с металлическим центром комплекса переходного металла, и как только происходит перенос поляризации, активный комплекс диссоциирует с освобождением свободного гиперполяризованного субстрата в раствор. Многократное повторение этапов связывания и диссоциации позволяет накапливать гиперполяризованный субстрат в растворе. За счет этого, метод SABRE является перспективным подходом для получения контрастных агентов для биомедицинских исследований с помощью магнитно-резонансной томографии. Упрощенная схема процесса SABRE показана на рисунке 1.5.

Эффективность переноса поляризации частично контролируется характером связывания субстрата и параводорода с комплексом металла. Если данное субстрат связывается с комплексом очень прочно и связывание становится необратимым, то эффективный перенос поляризации невозможен, поскольку присоединение свежих порций $n\text{-H}_2$ к металлическому центру прекращается. Но аналогичным образом, если данное связывание слишком слабо, то эффективная поляризация также затруднена. Таким образом, разработка комплексов металлов, которые «катализируют» обратимый обмен в подходящем временном диапазоне, имеет решающее значение [72]. На сегодняшний день одним из наиболее эффективных катализаторов переноса поляризации является комплекс иридия с карбеновым лигандом IMes, впервые представленный в работе Коули и коллег [73].

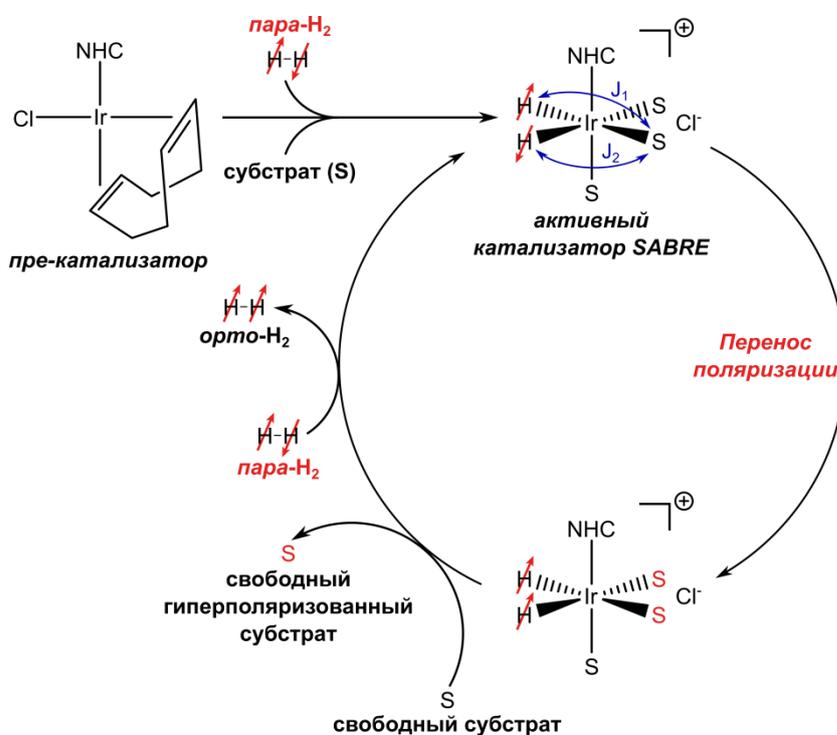


Рисунок 1.5. Упрощенная схема процесса SABRE. Эффект заключается в переносе поляризации за счет обратимого обмена субстрата (S) и $n\text{-H}_2$ на активном катализаторе SABRE. Для активного комплекса SABRE на рисунке обозначены важные константы спин-спинового взаимодействия J .

В процессе SABRE (как и в ИППЯ) основное требование для переноса поляризации заключается в том, что симметрия протонов параводорода должна быть нарушена. В большинстве экспериментов SABRE образующиеся гидридные лиганды обладают одинаковым химическим сдвигом; однако симметрия этих гидридных лигандов может быть нарушена из-за магнитной неэквивалентности, вызванной асимметрией в J -константах. В частности, J -константа гидрид-субстрат в экваториальной плоскости активного комплекса SABRE (обозначена как J_1 на рисунке 1.5) больше, чем J -константа

через 90° -связь на металлическом центре (J_2). При этом данная разница достаточна для того, чтобы вызвать «самопроизвольный» (т.е. без радиочастотного возбуждения) перенос поляризации с параводорода на субстрат.

Перенос поляризации сильно зависит от спин-спинового взаимодействия и резонансных частот ядер и, следовательно, от магнитного поля. Но поскольку J -константы постоянны, то магнитное поле, при котором осуществляется обратимый обмен, может быть подстроено таким образом, чтобы удовлетворялись условия резонанса. Так, протоны наиболее эффективно поляризуются в слабом магнитном поле, которое обычно находится в диапазоне нескольких мТл (например, остаточное поле магнитов ЯМР). Так, например, протонная поляризация $> 50\%$ [74] может быть достигнута в поле 6,5 мТл. Но в случае гетероядер большая разница в гиромагнитных отношениях между ^1H и гетероядрами (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P и т. д.) сдвигает оптимальное поле для переноса поляризации в сверхнизкие поля порядка мкТл, которые приблизительно на два порядка величины меньше магнитного поля Земли. Такие магнитные поля могут быть созданы внутри магнитных экранов из мю-металла. Данный подход был назван как SABRE-SHEATH и позволяет получать гетероядерную поляризацию более 20% [75–77].

Было показано, что методом SABRE возможно поляризовать различные классы соединений; тем не менее, основное ограничение метода заключается в том, что для эффективной поляризации молекула-мишень должна быть способна координироваться к комплексу металла. Это требование обычно выполняется для гетероциклов, содержащих электронодонорный гетероатом, такой как азот. На сегодняшний день эффект SABRE был успешно продемонстрирован для азотсодержащих гетероциклов; однако гетероциклы на основе кислорода и серы также могут быть поляризованы. Исчерпывающий на момент декабря 2018 года список субстратов SABRE представлен в работе [78]. Тем не менее, недавно был предложен подход по преодолению данного ограничения — поляризация на целевом субстрате создается не за счет координации к активному комплексу SABRE и переноса поляризации с гидридов на магнитные ядра целевого субстрата, а за счет протонного обмена с поляризованным на первом этапе амином (или аммиаком; обозначен как NH_2R на рисунке 1.6), который координируется к комплексу SABRE [79]. Данный подход получил название SABRE-Relay; благодаря такому подходу ряд субстратов, поляризуемых методом SABRE, значительно расширился — было показано, что таким методом возможно поляризовать амины, амиды, карбоновые кислоты (в том числе пируват), спирты, фосфаты и карбонаты [80]. Без сомнения, стратегия SABRE-Relay значительно расширяет потенциал методов ИППЯ в биомедицинских приложениях.

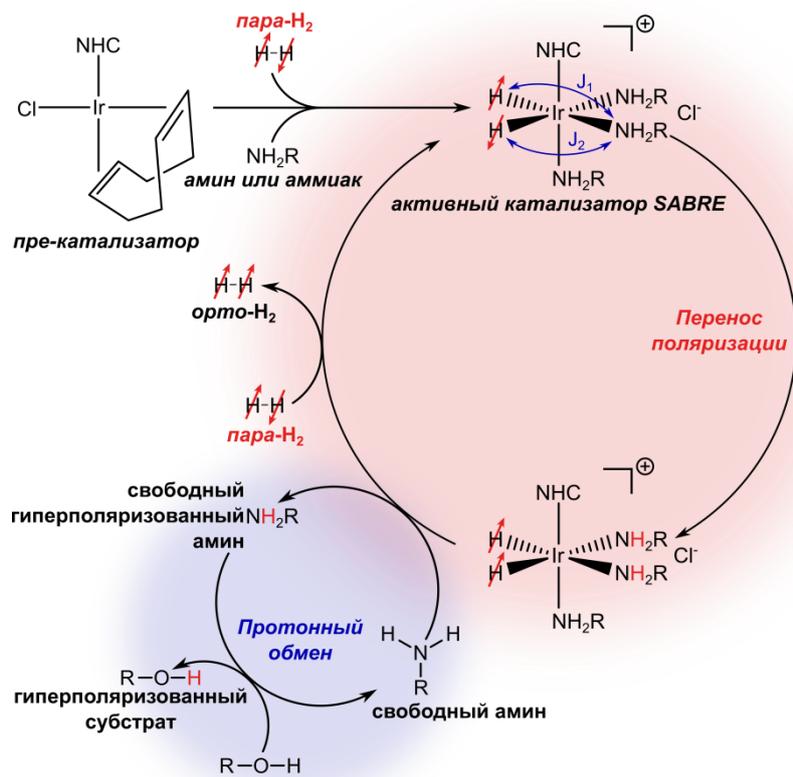


Рисунок 1.6. Упрощенная схема процесса SABRE-Relay.

1.4. Индуцированная параводородом поляризация ядер в гетерогенном катализе

Впервые гетерогенные привитые катализаторы были использованы в экспериментах ИППЯ в работе [81], в которой было проведено гидрирование пропилена на катализаторе Уилкинсона, иммобилизованном на поверхность как силикагеля, так и полимера, и была показана возможность получения непрерывного потока гиперполяризованного газа. Позже были продемонстрированы преимущества метода ИППЯ для визуализации модельных полых пространств [82] и микрореакторов [83] при использовании гиперполяризованного пропана в качестве контрастного агента, полученного при гидрировании пропилена на привитом катализаторе Уилкинсона ($[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2]\text{-SiO}_2$). В настоящее время продолжается развитие применения иммобилизованных катализаторов, демонстрирующих преимущества катализаторов гомогенного и гетерогенного гидрирования, для наблюдения ИППЯ. Так, в работе [84] впервые показана принципиальная возможность наблюдения ИППЯ при газо- и жидкофазном гидрировании ненасыщенных органических соединений параводородом на иммобилизованных комплексах иридия и палладия, а также расширен ряд иммобилизованных комплексов родия, гидрирование на которых позволяет наблюдать эффекты ИППЯ. Однако существенными недостатками этих катализаторов является их относительно низкая стабильность в совокупности с относительно высокой стоимостью: при проведении реакции газофазного гетерогенного гидрирования, сопровождающегося выделением значительного количества тепла, иммобилизованные комплексы могут восстанавливаться до металлических частиц, а при проведении жидкофазного гидрирования могут вымываться в раствор [85].

Учитывая вышесказанное, использование нанесенных металлических катализаторов для получения ИППЯ является перспективным и во многом уникальным направлением исследований. Большое количество работ посвящено изучению механизма гетерогенного гидрирования непредельных соединений на металлах. Первый механизм, предложенный для реакции гидрирования простейшего алкена — этилена на поверхности металлической платины, был впервые описан в работе Хориути и Поляни в 1934 году [86]. В соответствии с данным механизмом, этилен адсорбируется на поверхность платины с разрывом π -связи и образованием ди- σ -связанного этилена, который последовательно подвергается гидрированию хемосорбированными атомами водорода сначала до этильного интермедиата ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-M}$), а затем — до этана. Существенно, что за более чем 80 лет исследований данный механизм не претерпел серьезных изменений и считается

основным при протекании реакции гетерогенного гидрирования с участием нанесенных металлических катализаторов. Многие работы посвящены исследованию структур интермедиатов гетерогенного гидрирования непредельных углеводородов, однако дискуссия по поводу основного интермедиата не утихает до сих пор. Так, в работе [87] предполагается, что основным интермедиатом реакции гидрирования этилена является π -связанный этилен. Однако авторы [88] применили метод ИК Фурье-спектроскопии с временным разрешением для изучения реакции гидрирования этилена и показали, что σ -связанный этильный фрагмент $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-M}$ является основным интермедиатом реакции гидрирования. Тем не менее, во всех работах подразумевается диссоциативная хемосорбция водорода с последующим обратимым последовательным присоединением атомов водорода и в данном случае вероятность присоединения двух атомов H из одной молекулы водорода H_2 к непредельному субстрату крайне низка, поскольку хемосорбированные атомы водорода быстро теряют начальную спиновую корреляцию. Поэтому ранее не предполагалось, что при гидрировании на нанесенных металлических катализаторах возможно наблюдение эффектов ИППЯ [89].

Однако в 2008 группой ученых МТЦ СО РАН и ИК СО РАН была показана принципиальная возможность наблюдения эффектов ИППЯ при газофазном гидрировании пропилена в пропан в присутствии гетерогенного катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]. Сам факт наблюдения гетерогенного эффекта ИППЯ указывает на то, что широко признанный диссоциативный механизм Хориути-Поляни не единственный возможный механизм гетерогенного гидрирования. Возможные причины наблюдения эффектов ИППЯ в реакциях, катализируемых нанесенными металлическими катализаторами описаны в работе [90]:

- Парное присоединение небольшой доли молекул параводорода к субстрату на поверхности нанесенных металлических катализаторов — это исключительно статистический эффект.
- Различные частицы, находящиеся на поверхности, такие как углеродные отложения, интермедиаты, побочные продукты, каталитические яды и реагенты могут локализовать активные центры катализатора, тем самым ограничивая подвижность атомов водорода и способствуя парному присоединению.
- Парное присоединение протекает на активных центрах пониженной размерности, таких как углы, ребра и определенные грани поверхности, которые могут работать как изолированные активные центры, подобные гомогенными иммобилизованным катализаторам.

- В гидрировании субстрата принимает участие нехемосорбированный водород по механизму Или-Ридила, в котором адсорбированный субстрат реагирует с молекулярным водородом, находящимся в газовой фазе.

Безусловно, легкость отделения продукта реакции от катализатора в случае наблюдения ИППЯ с использованием гетерогенного катализатора (гетерогенная ИППЯ) является ключевым преимуществом по сравнению с использованием гомогенных катализаторов для наблюдения ИППЯ. Однако в случае гетерогенного эффекта ИППЯ наблюдается сравнительно низкий коэффициент усиления сигнала ЯМР ввиду низкой селективности катализаторов к парному присоединению [91]. Потери спиновой корреляции атомов параводорода связаны с быстрой диффузией атомов водорода, образованных за счет диссоциативной хемосорбции водорода. Тем не менее, исследования в области гетерогенного эффекта ИППЯ активно ведутся. Недавние исследования показали, что эффекты ИППЯ наблюдаются в гетерогенном газофазном гидрировании различных углеводородов, таких как пропилен, пропин, 1,3-бутадиен и 1-бутин, а также ненасыщенных карбонильных соединений как на Pt, Pd, Rh и Ir [92] катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 , так и на массивных металлических и оксидных катализаторах [93] (Pt, Rh, CaO, Cr_2O_3 , CeO_2 [94], PtO_2 , PdO и Rh_2O_3). Более того, поляризация наблюдалась при проведении жидкофазного гидрирования на нанесенных металлических катализаторах [95–97]. Как правило, наибольшие эффекты гетерогенного ИППЯ наблюдаются в случае использования металлических катализаторов, нанесенных на TiO_2 [90]. Попытки объяснить данные наблюдения привели к исследованию влияния сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН) на парный путь присоединения водорода и эффект ИППЯ. В катализе широко известен тот факт, что нанесенные на диоксид титана металлы проявляют эффект сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН) [98,99]. Эффект СВМН, как известно, наблюдается в изменении селективности и активности нанесенных катализаторов [100,101]. Таким образом, не удивительны результаты исследований, в которых показана большая селективность парного присоединения водорода в реакциях гидрирования для нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов [90]. Одним из возможных объяснений природы эффекта СВМН является электронное взаимодействие между металлом и носителем, что приводит к образованию электронно-ненасыщенного металла [102]. Другое возможное объяснение эффекта связано с миграцией носителя и инкапсуляцией наночастиц металла. Важно отметить, что диоксид титана может мигрировать и покрывать первоначально нетронутую поверхность металла [103]. Тем не менее, первое наблюдение эффекта СВМН было

связано с существенной потерей способности к хемосорбции металлических катализаторов, нанесенных на оксид титана, после восстановления в водороде при высоких температурах. Существенные изменения в хемосорбционных свойствах катализаторов тесно связаны с каталитической активностью и селективностью нанесенных наночастиц. Таким образом, эффект СВМН играет очень важную роль во многих гетерогенных каталитических процессах.

Несмотря на то, что вклад пути парного присоединения водорода зачастую невелик (порядка 1–3 %), детальное исследование природы активных центров катализаторов, ответственных за парное присоединение водорода, несомненно, представляет большой как фундаментальный, так и практический интерес. Например, для оптимизации условий получения гиперполяризованного пропана — альтернативного контрастного реагента для МРТ визуализации полого пространства легких, полученного путем гетерогенного гидрирования пропилена на родиевом катализаторе, нанесенном на диоксид титана [4,5]. В свою очередь, фундаментальное понимание механизма парного присоединения водорода и природы соответствующих активных центров может помочь созданию эффективной каталитической системы, обеспечивающей максимальные уровни усиления сигнала ЯМР для приложений МРТ.

1.4.1. Применение гетерогенного эффекта ИППЯ для приложений МРТ

Основным преимуществом использования гетерогенных катализаторов для наблюдения эффектов ИППЯ является возможность относительно легкоосуществимого отделения гиперполяризованного продукта от катализатора. Более того, использование гетерогенных катализаторов ИППЯ позволяет получать непрерывный поток гиперполяризованного газа, который можно использовать для визуализации полых пространств методом МРТ. Самой простой молекулой, которую можно поляризовать методом ИППЯ, является пропан. В работах [5,104–106] активно обсуждается потенциальная возможность использования гиперполяризованного пропана в медицинских целях — пропан не токсичен и может быть использован как контрастный агент для визуализации воздушного пространства легких человека методом МРТ. Преимуществом использования пропана является возможность регистрации сигнала ЯМР и МРТ непосредственно на протонах, что делает данный подход более доступным, нежели гиперполяризованные методом СООП благородные газы, получение и детектирование которых требует специального дорогостоящего оборудования. Стоит отметить, что недавно был предложен альтернативный газообразный контрастный агент — диэтиловый эфир, также поляризованный методом ИППЯ с использованием гетерогенного катализатора [107]. В работе диэтиловый эфир был поляризован за счет парного присоединения параводорода к двойной связи винилэтилового эфира; уровень поляризации на протонах порядка $\sim 8\%$ достигается при практически полном превращении субстрата за несколько секунд.

Первые эксперименты по получению непрерывного потока гиперполяризованного газа были выполнены с использованием катализатора Уилкинсона, иммобилизованного на модифицированном силикагеле. Было показано, что гиперполяризованный пропан, полученный в реакции парного присоединения параводорода к пропилену на гетерогенизированном катализаторе, может быть успешно использован для МР-визуализации модельных объектов (рисунок 1.7) [82] и каталитических микрореакторов *in situ* [83]. Однако было обнаружено, что такие катализаторы нестабильны в условиях реакции, а интенсивность гиперполяризованных сигналов зачастую низка из-за невысокой каталитической активности [108].

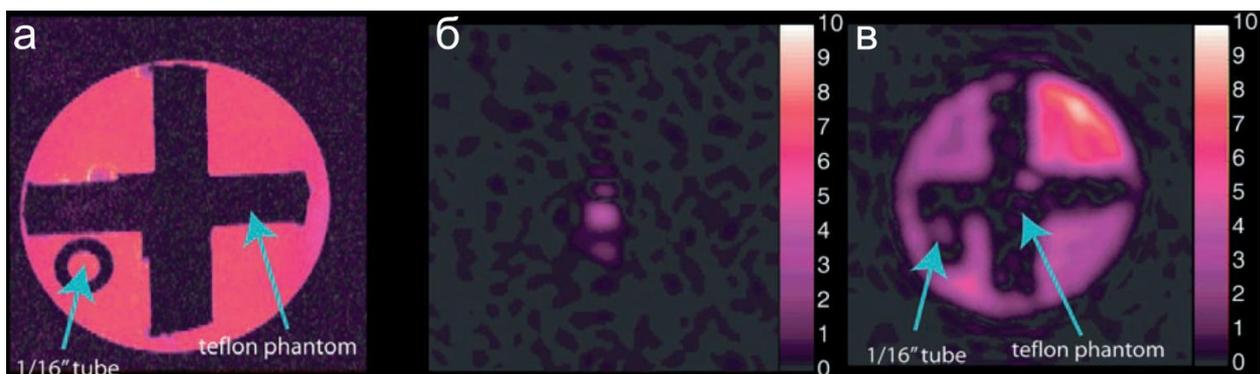


Рисунок 1.7. (а) Изображение МРТ ^1H перекрестия, заполненного водой. (б) Изображение МРТ ^1H того же перекрестия, заполненного газообразным термически поляризованным пропиленом. (в) Изображение МРТ ^1H того же перекрестия, заполненного гиперполяризованным пропаном (эксперимент ALTADENA). Рисунок взят из работы [82].

Ранее в работе Ковтунова и коллег было показано [5], что среди металлических катализаторов, нанесенных на диоксид титана, наибольшие уровни поляризации наблюдаются при использовании Rh/TiO_2 катализатора. Несмотря на то, что максимально наблюдаемый процент поляризации составил 1 %, полученное усиление сигнала ЯМР было достаточно для получения трехмерного изображения МРТ гиперполяризованного пропана (рисунок 1.8) [4].

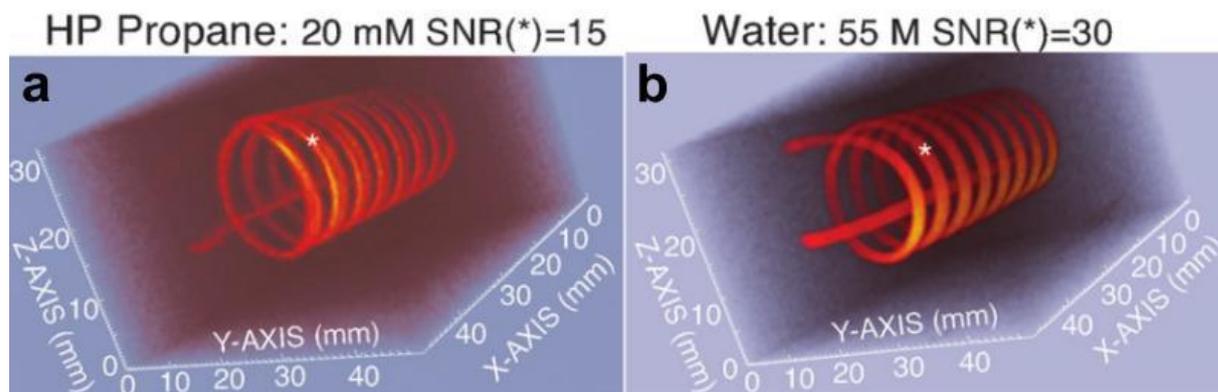


Рисунок 1.8. (а) Трехмерное изображение МРТ ^1H потока гиперполяризованного пропана в фантоме в виде спирали. (б) Изображение МРТ того же фантома, наполненного водой. Рисунок взят из работы [4].

Большим ограничением для приложений гиперполяризованного пропана является его крайне короткое время релаксации. Это связано с быстрой релаксацией в газовой фазе из-за спин-вращения. В растворе время релаксации T_1 малых молекул зачастую можно увеличить, уменьшив количество взаимодействующих протонов за счет дейтерирования молекулы. Однако для газов этот эффект довольно слаб: например, значение T_1 группы CHD_2 пропана- d_6 в поле 9,4 Тл составляет 684 ± 27 мс, тогда как значение T_1 группы

C_3H_8 пропана составляет 616 ± 16 мс [104]. Однако возможным решением является использование слабых магнитных полей (например, 0,05 Тл), в данных условиях время релаксации гиперполяризованного пропана составляет порядка 4,7 с, а для пропана- d_6 сообщалось о времени релаксации ~ 6 с [4]. Важно отметить, что при более высоких давлениях время релаксации гиперполяризованного пропана увеличивается — так, при магнитном поле 0,05 Тл и давлении 7,6 атм время релаксации увеличивается до 13 с [109].

Магнитно-резонансная томография полого пространства работающего каталитического реактора вызывает большой как научный, так и практический интерес. Однако, неоднородная природа гранулированного слоя катализатора вызывает значительные затруднения в проведении экспериментов МРТ, значительно искажая приложенное магнитное поле спектрометра. Это резко ухудшает спектральное разрешение и вызывает артефакты на изображениях. Для преодоления данной проблемы, были разработаны модельные стеклянные реакторы, совместимые с МРТ. Реактор представляет стеклянную трубку, на внешнюю стенку которой нанесен каталитически активный слой (Rh, Pd, Pt и Ir). Данные каталитические реакторы были протестированы в газофазном гетерогенном гидрировании различных субстратов с параводородом [110,111]. Так, например, МРТ был использован для визуализации процесса каталитического гидрирования пропилена на наночастицах Rh, нанесенных на слой TiO_2 , который в свою очередь нанесен на стеклянный трубчатый реактор [110]. Данное покрытие проявило каталитическую активность в гидрировании пропилена уже при комнатной температуре, что привело к наблюдению усиленных сигналов ЯМР ^1H пропана. Набор полученных двумерных изображений был использован для создания трехмерного изображения модели реактора. В наиболее поздней работе [111] авторам удалось зарегистрировать спектры ЯМР ^1H реагирующей смеси с пространственным разрешением вдоль оси реактора, что позволило *неинвазивно* получить пространственно разрешенную информацию о каталитической конверсии внутри реактора (рисунок 1.9).

Большие усилия ученых направлены на развитие метода ИППЯ с целью получения изображений МРТ высокого разрешения — для этого необходимо добиться значительного усиления сигнала гиперполяризованного продукта. Поэтому целесообразно использование гетерогенных катализаторов, для которых наблюдается как высокий процент парного присоединения, так и высокая общая конверсия. На поиск таких каталитических систем и направлена данная диссертация.

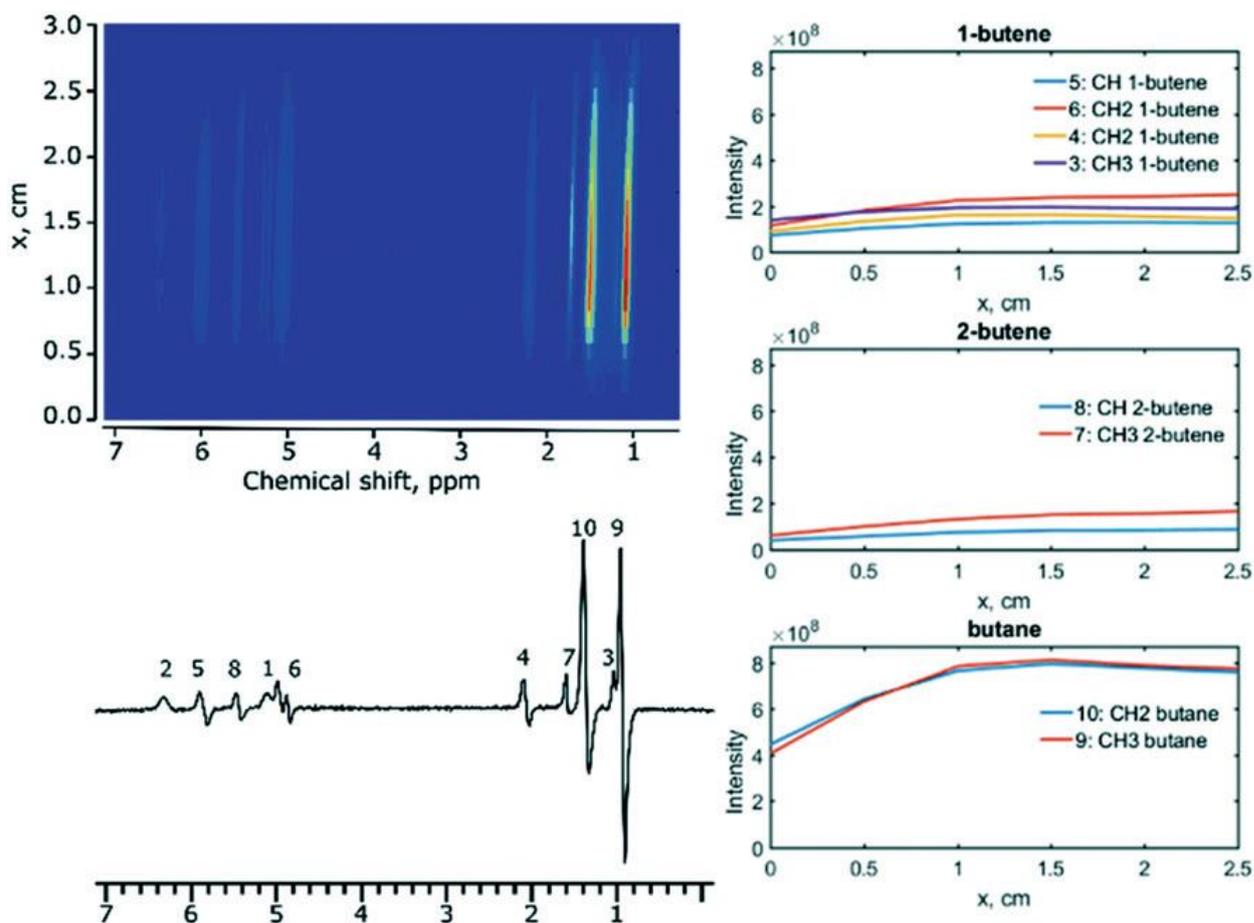


Рисунок 1.9. Гидрирование 1,3-бутадиена с параводородом на катализаторе Ir/SiO₂. Условия реакции: температура реакции 130 °С, скорость потока реакционной смеси (1,3-бутадиен : параводород = 1 : 4) 5,1 мл/с. Изображение сверху: распределение интенсивности сигналов ЯМР ¹H в реакторе вдоль его оси. Рисунок снизу: спектр ЯМР ¹H, зарегистрированный от всего слоя в эксперименте PASADENA. Рисунок справа: графики распределения продуктов реакции по длине реактора. Рисунок взят из работы [111].

1.4.2. Применение гетерогенного эффекта ИППЯ для механистических исследований

Кроме того, за счет значительного усиления сигнала ЯМР с помощью метода ИППЯ можно получать механистическую информацию о протекании таких гетерогенных каталитических реакций с участием водорода, как гидрирование ненасыщенных углеводородов (пропилена, пропина, 1,3-бутадиена, 1-бутина) [90], α,β -ненасыщенных карбонильных соединений [112] и олигомеризации ацетилена [113].

Использование метода ИППЯ в механистических исследованиях не ограничивается только реакциями гидрирования – метод ИППЯ продемонстрировал исключительную информативность в исследовании гетерогенной реакции гидродесульфуризации тиофена на катализаторе $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [114]. Детальный механизм гидрообессеривания тиофена не известен, однако предполагается, что реакция может протекать по двум возможным маршрутам: 1) прямой гидродесульфуризации тиофена с образованием H_2S и 1,3-бутадиена с его последующим гидрированием в бутены и бутан и 2) гидрирования тиофена до дигидротиофена и тетрагидротиофена и их последующей десульфуризации. Для того, чтобы установить, какой маршрут протекает в данной каталитической системе, проводилось гидрирование 1,3-бутадиена параводородом на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. При этом в спектрах ЯМР ^1H реакционной смеси наблюдались характерные для ИППЯ антифазные сигналы для различных продуктов реакции (1-бутен, 2-бутен и бутан) и было высказано предположение, что в таком случае эффекты ИППЯ должны наблюдаться при протекании реакции гидрообессеривания тиофена по маршруту прямой десульфуризации. Однако, эффекты ИППЯ не наблюдались при гидрообессеривании тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, из чего авторы сделали вывод, что 1,3-бутадиен в данной каталитической системе не образуется, т.е. основным путем гидрообессеривания тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является путь прямого гидрирования тиофена. Тем не менее, при гидрировании тиофена на катализаторе Pt/TiO_2 были обнаружены эффекты ИППЯ для всех продуктов реакции. Наблюдение эффектов ИППЯ при использовании катализатора Pt/TiO_2 и отсутствие эффектов ИППЯ при гидрировании тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ связано именно с особенностями механизма реакции, а не с релаксационными процессами, приводящими к потере поляризации. Однако, исключить механизм прямой гидродесульфуризации тиофена на Pt/TiO_2 катализаторе не представляется возможным.

Также с использованием гетерогенной ИППЯ был изучен механизм газофазного гидрирования фурана. С этой целью было проведено газофазное гидрирование фурана,

2,3-дигидрофурана (2,3-ДГФ) и 2,5-дигидрофурана (2,5-ДГФ) на ряде металлических катализаторов, нанесенных на диоксид титана (Rh, Pt, Pd) [115]. Для всех трех катализаторов Rh/TiO₂ (массовое содержание составляло 1, 10 и 20 %) в спектрах ЯМР ¹H реакционной смеси гидрирования фурана наблюдались интенсивные гиперполяризованные сигналы тетрагидрофурана (ТГФ). Кроме того, были обнаружены слабо поляризованные линии СН₂-группы продукта частичного гидрирования 2,3-ДГФ. Напротив, гидрирование фурана на катализаторе 1 мас. % Pd/TiO₂ не приводило к эффектам ИППЯ, несмотря на образование ТГФ в качестве продукта реакции. При гидрировании 2,3-дигидрофурана параводородом на катализаторах Rh/TiO₂ наблюдались поляризованные сигналы для ТГФ (рисунок 1.10).

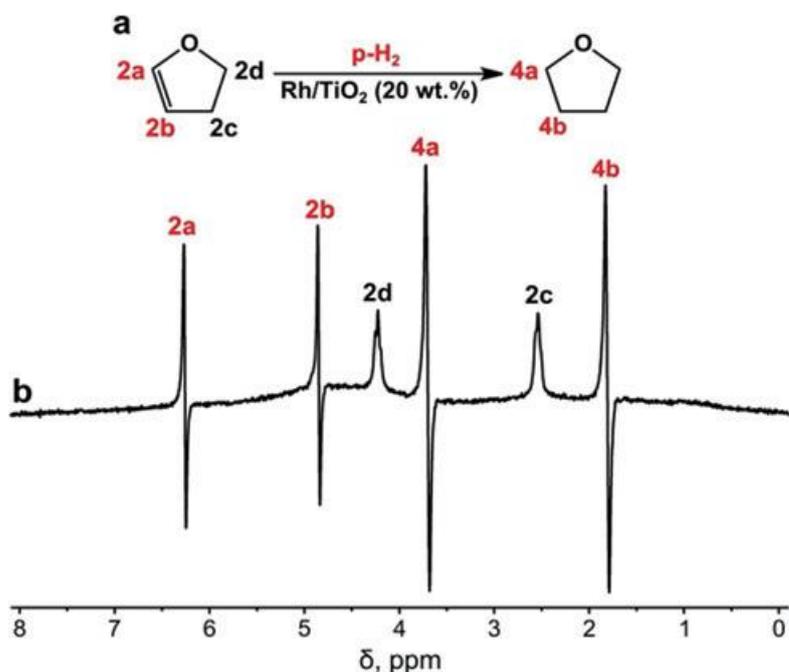


Рисунок 1.10. Гидрирование 2,3-ДГФ с параводородом на катализаторе 20 мас. % Rh/TiO₂. Спектр ЯМР ¹H при проведении реакции при температуре 130 °С и скорости потока реакционной смеси 2,5 мл/с. Рисунок взят из работы [115].

Однако наиболее интересным фактом является то, что поляризованные сигналы в спектре ЯМР ¹H были обнаружены также для групп СН- реагента (2,3-ДГФ), тогда как сигналы групп СН₂ этого соединения оставались неусиленными. Это можно объяснить явлением парного обмена или замещения, которое ранее было продемонстрировано в реакции гидрирования пропилена на нанесенных металлических катализаторах [92] и на оксиде церия [94]. Этот механизм включает несколько этапов присоединения и отщепления атомов Н через образование поверхностных частиц тригидрофурана. При гидрировании 2,5-ДГФ на катализаторах Rh/TiO₂ эффекты ИППЯ наблюдались как для ТГФ, так и для 2,3-ДГФ. Более того, при использовании катализатора 1 мас. % Rh/TiO₂ все

сигналы ЯМР ^1H 2,3-ДГФ были поляризованы, в отличие от гидрирования 2,3-ДГФ. Образование 2,3-ДГФ, по-видимому, связано с изомеризацией 2,5-ДГФ. Важно отметить, что молекулы 2,3-ДГФ в случае использования родиевых катализаторов продемонстрировали эффекты ИППЯ для всех протонов, что, скорее всего, связано с дегидрированием 2,5-ДГФ до фурана и последующим парным присоединением параводорода.

2. Экспериментальная часть

В данной главе перечислены все используемые в работе соединения и реактивы; описаны методики приготовления гетерогенных катализаторов гидрирования, способы проведения экспериментов с использованием параводорода, а также описаны физико-химические методы характеристики катализаторов, примененные в работе.

2.1. Материалы и реактивы

В данной работе использовались следующие коммерчески доступные реактивы: пропилен, пропин (Sigma-Aldrich, 98 %), 1,3-бутадиен, 1-бутин (Sigma-Aldrich, 99 %) и водород (Чистые газы, 99,99 %). Все реактивы использовались без предварительной очистки.

2.1.1. Приготовление катализаторов

Катализаторы Rh/TiO₂ с 1 мас. % содержанием активного компонента, а также катализаторы Pt/TiO₂, Pd/TiO₂, Rh/TiO₂ и Ir/TiO₂ с 5 мас. % были приготовлены к.х.н. Л.М. Ковтуновой в лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Катализаторы 1 мас. % Rh/TiO₂ были приготовлены методом пропитки по влагоемкости диоксида титана (Hombifine N, определенная по методу БЭТ удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}} = 103 \text{ м}^2/\text{г}$) соответствующим раствором предшественника Rh. Перед использованием носитель был предварительно прокален при 550 °С в течение 2 часов и высушен при 120 °С в течение 6 часов. Растворы нитрата и ацетата родия (III) были приготовлены растворением гидроксида родия (III) в заданном количестве азотной или уксусной кислоты. Гидроксид родия был осажден из раствора хлорида родия (III) и гидроксида натрия; полученный осадок был промыт до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Для изучения влияния природы предшественника активного компонента на каталитическую активность образцов Rh/TiO₂, были приготовлены образцы первой серии. Два катализатора из первой серии готовили путем пропитки сухого диоксида титана (0,8 мл/г) соответствующим количеством раствора нитрата родия (полученный катализатор обозначен как Rh/TiO₂_N) или ацетата родия (Rh/TiO₂_C). Затем пропитанные носители тщательно перемешивали и оставляли на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Полученные образцы затем сушили при 120 °С в течение 3 часов с

последующим прокаливанием на воздухе при 600 °С в течение 2 часов. Затем катализаторы восстанавливали в потоке водорода при 330 °С в течение 3 часов. Для приготовления третьего катализатора из первой серии (Rh/TiO₂_CC) в качестве предшественника использовали биядерный комплекс родия (II) [Rh₂(OAc)₄], приготовленный в соответствии с процедурой, описанной в работе Драго и др. [116]. Диоксид титана пропитывали избытком по влагоемкости этанольным раствором [Rh₂(OAc)₄], затем избыток растворителя выпаривали на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса при 40 °С. Последующие этапы прокаливания и восстановления были такими же, что и для двух других катализаторов этой серии. Для изучения влияния температуры прокаливания катализаторов на их активность, во второй серии три катализатора Rh/TiO₂ были прокалены либо при 400 °С в течение 4 часов, либо же при 500 °С в течение 3 часов или при 600 °С в течение 2 часов. Общая процедура приготовления была идентична той, что описана выше для катализатора, приготовленного из Rh(NO₃)₃. Для приготовления катализаторов Pt/TiO₂, Pd/TiO₂, Rh/TiO₂ и Ir/TiO₂ с 5 мас. % содержанием активного компонента была использована та же методика, за исключением следующих деталей. Порошкообразный анатаз TiO₂ (Hombifine N, S_{БЭТ}=107 м²/г) был прокален при 500 °С в течение 2 часов. В качестве предшественников для приготовления нанесенных катализаторов родия, платины и палладия использовались соответствующие растворы нитратов Rh(NO₃)₃, Pt(NO₃)₄ и Pd(NO₃)₂, приготовленные в соответствии с методикой [112]. В случае приготовления катализатора Ir/TiO₂, носитель пропитывали водным раствором H₃[IrCl₆], полученным растворением коммерчески доступного IrCl₃ (Sigma-Aldrich) в концентрированной соляной кислоте с последующей сушкой и растворением в воде. Пропитку носителя соответствующим раствором предшественника проводили в течение 1 часа при комнатной температуре. Для удаления избытка растворителя образцы высушивались в муфельной печи при температуре 120 °С в течение 4 часов. Затем полученные образцы M/TiO₂ (M = Pt, Pd, Rh и Ir) были либо прокалены на воздухе при 400 °С в течение 3 часов, либо восстановлены в потоке H₂ при 330 °С в течение 3 часов.

Для приготовления катализаторов Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂ с содержанием металла 2 мас. %, используемых в изучении эффекта сильного взаимодействия металл-носитель, была использована та же методика, за исключением некоторых отличий в предварительной обработке носителя — носитель был высушен при 120 °С, а также отличий в последующей обработке пропитанных образцов — образцы были высушены при 120 °С в течение 3 часов и прокалены при 400 °С в течение 4 часов. Катализаторы были

приготовлены к.х.н. А. К. Худорожковым в лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Катализатор Pd–In/Al₂O₃ был приготовлен в лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН под руководством д.х.н., проф. А. Ю. Стахеева. Для приготовления катализатора использовался метод пропитки по влагоемкости. Предварительно носитель γ -Al₂O₃ (Sasol, S_{БЭТ}= 56 м²/г) был прокален при 550 °С в течение 4 часов. Носитель пропитывали водным раствором биядерного комплекса PdIn(CH₃COO)₅ [117,118]. После пропитки катализатор сушили на воздухе при комнатной температуре, затем восстанавливали без промежуточного прокаливания в течение 1 часа при 550 °С в потоке смеси 5 об. % H₂ в аргоне. Полученный образец содержал 1.0 мас. % Pd и 1.1 мас. % In. Монометаллический катализатор Pd/Al₂O₃ с содержанием металла 1 мас. %, использованный как образец сравнения, был приготовлен пропиткой по влагоемкости водным раствором [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂·H₂O. После высушивания катализатор был прокален на воздухе при 550 °С в течение 1 часа, а затем восстановлен при 500 °С в смеси 5 об. % H₂ в Ar в течение 1 часа.

Модельные биметаллические катализаторы, нанесенные на поверхность выкоординированного пирографита, были приготовлены к.х.н. А. В. Бухтияровым в лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. В качестве носителя для модельных монометаллических и биметаллических катализаторов (Au, Pd и Pd–Au) использовали высокоориентированный пиролитический графит, ВОПГ (Structure Probe Inc.). Детальное описание приготовления модельных катализаторов, нанесенных на ВОПГ, можно найти в работе Бухтиярова и др. [119]. Последовательное нанесение металлов на модифицированную поверхность ВОПГ осуществляли методом термического вакуумного напыления в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра (SPECS, Германия) с помощью системы EFM3 (Omnicon, Германия). Для напыления использовали особо чистую (99,99 %) металлическую фольгу Pd и Au. Биметаллический катализатор Pd–Au/ВОПГ со сплавными частицами Pd–Au был приготовлен последовательным напылением Pd на Au/ВОПГ и последующим отжигом в вакууме при 400 °С; образование сплавных частиц в результате данной обработки подтверждено в работе Бухтиярова и коллег [120]. В свою очередь, биметаллический катализатор Au–Pd/ВОПГ со структурой «ядро-оболочка» активных компонентов (Au_{оболочка}–Pd_{ядро}) был приготовлен напылением Au на матрицу Pd/ВОПГ.

2.2. Приборы и оборудование

2.2.1. Спектроскопия ЯМР

Все описанные в работе каталитические эксперименты проводились в Международном томографическом центре СО РАН. Анализ продуктов реакции гетерогенного каталитического гидрирования газообразных субстратов проводился на спектрометре ЯМР Bruker AV 300 (Bruker, Германия) с напряженностью магнитного поля 7,05 Тл. Спектрометр оснащен датчиком с радиочастотной катушкой (РЧ) диаметром 10 мм, настроенной на резонансную частоту протонов 300,1 МГц, и температурной приставкой, позволяющей осуществлять нагрев образца до 130 °С.

Эксперименты по ЯМР визуализации были выполнены на спектрометре ЯМР Bruker Avance III с приставкой для микротомографии (градиент магнитного поля 1,5 Тл/м). Использовался датчик с РЧ катушкой диаметром 15 мм, настроенной на резонансную частоту протонов 400,13 МГц.

2.2.2. Характеризация катализаторов

Элементный состав родиевых катализаторов определяли рентгенофлуоресцентным анализом на спектрометре ARL PERFORM'X (Thermo Fisher Scientific, США) с родиевым анодом рентгеновской трубки в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Определение электронного состояния активного компонента на поверхности катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось сотрудниками лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к.х.н. А. В. Бухтияровым и к.х.н. И. П. Просвириным. Измерение рентгеновских фотоэлектронных спектров выполнялось на трех различных спектрометрах. Эксперименты по исследованию зарядового состояния поверхности нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов (Pt, Pd, Rh и Ir), а также модельных планарных систем проводились на спектрометре SPECS (Германия), камера анализатора которого оснащена полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Для возбуждения спектров применяли характеристическое монохроматическое излучение $AlK\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1486,74$ эВ; 200 Вт). Перед началом экспериментов энергетическая шкала спектрометра была откалибрована по положению

фотоэлектронных линий основных уровней металлического золота и меди: энергия связи $E_{\text{св}}$ для $\text{Au}4f_{7/2}$ — 84,0 эВ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ — 932,7 эВ [121]. Остаточное давление в камере спектрометра не превышало 5×10^{-9} мбар. Порошкообразные образцы закреплялись на стандартном держателе с помощью двухсторонней проводящей медной клейкой ленты (Scotch 3M). Анализ значений энергий связи измеренных спектров, определение интегральных интенсивностей пиков, а также их разложение на индивидуальные компоненты выполняли с помощью программы XPS Peak 4.1 [122]. Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности образцов определяли на основании интегральных интенсивностей линий РФЭС с учетом соответствующих коэффициентов атомной чувствительности [123]. В случае нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов (Pt, Pd, Rh и Ir), для калибровки спектров использовали линию $\text{Ti}2p$ ($E_{\text{св}} = 458,8$ эВ), соответствующую Ti^{4+} в составе носителя (TiO_2). В качестве образцов сравнения использовались металлические пленки родия, платины и палладия, а также порошки PtO, PdO, Rh_2O_3 , IrO_2 и иридиевой черни. Для калибровки спектров РФЭС от нанесенного на диоксид титана палладиевого катализатора, для которого исследовался эффект сильного взаимодействия металл-носитель, использовалось положение пика $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284,8$ эВ), соответствующее поверхностным углеродным отложениям (связи C–C и C–H). Энергия пропускания анализатора, равная 20 эВ, применялась для регистрации широкого диапазона энергии связи и 10 эВ для регистрации более узких регионов спектра. С целью исследования структурных изменений в зависимости от температуры восстановления, образцы были восстановлены *ex situ* в водороде (120 мл/мин) при различных температурах (от 100 до 500 °C с шагом 100 °C; катализаторы обозначены как Pd/TiO₂-T, где T — соответствующая температура восстановления) в течение 3 часов. После охлаждения образцы перемещали (с контактом с воздушной средой) в камеру анализатора. Модельные образцы (M/ВОПГ) закрепляли с помощью танталовых зажимов на стандартном держателе SPECS, изготовленном из нержавеющей стали. Для определения химического (зарядового) состояния элементов на поверхности M/ВОПГ образцов были измерены спектры регионов $\text{Au}4f$, $\text{Pd}3d$ и $\text{C}1s$. Для калибровки зарегистрированных спектров в качестве внутреннего стандарта использовали линию $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284,5$ эВ) от графитоподобного углерода в составе носителя.

Эксперименты по исследованию зарядового состояния поверхности катализатора Pd–In/ Al_2O_3 проводились на фотоэлектронном спектрометре VG Escalab HP (Великобритания), оборудованном ячейкой высокого давления [124,125]. Эффект подзарядки, возникающей в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью

метода внутреннего стандарта, используя положение линии $Al2p$ ($E_{св} = 74,5$ эВ) в составе носителя Al_2O_3 [121]. Все спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Образцы были восстановлены *ex situ* в водороде (10 мбар) в диапазоне температур 100–400 °С в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра. После охлаждения в водороде и вакуумирования образцы перемещали в камеру анализатора, где осуществляли измерения.

Для получения количественной информации о распределении элементов по глубине анализа, спектры РФЭС модельных планарных катализаторов регистрировали на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II/HZB (Берлин, Германия). При использовании синхротронного излучения представляется возможность варьировать возбуждающую энергию, а значит, изменять кинетическую энергию эмитированных фотоэлектронов и, следовательно, толщину анализируемого поверхностного слоя (длина свободного пробега электронов зависит линейно от квадратного корня из их кинетической энергии) [126]. При выполнении измерений каждую из фотоэлектронных линий ($Au4f$, $Pd3d$ и $C1s$) записывали при различных энергиях фотонов: кинетическая энергия вылетающих электронов соответствовала 300, 450 и 600 эВ. Для калибровки значений энергии связи фотоэлектронных пиков $Au4f$ и $Pd3d$ использовали спектры $C1s$ ($E_{св} = 284,5$ эВ), записанные при той же энергии первичного излучения, что и регионы $Au4f$ и $Pd3d$. Интегральные интенсивности линий в спектрах РФЭС, записанных с использованием синхротронного излучения, нормировали на значения сечений фотоионизации, которые приведены в работе [127]. Средняя длина свободного пробега электронов в Au и Pd при кинетических энергиях 300, 450 и 600 эВ составляет 5,9, 7,6 и 9,2 Å, соответственно [126].

Изучение эффекта сильного взаимодействия металл-носитель для палладиевых катализаторов проводилось методом РФЭС с использованием синхротронного излучения на фотоэлектронном спектрометре станции NAP-HE-XPS центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Спектрометр позволяет измерять рентгеновские фотоэлектронные спектры при давлении газа над образцом до нескольких миллибар. Нагрев образца осуществлялся инфракрасным излучением. Температуру образца в ходе экспериментов контролировали К-термопарой. Для количественного анализа элементов на поверхности образцов были записаны спектры регионов $Pd3d$, $Ti2p$ и $O1s$. Для определения правильного положения пиков в спектрах $Ti2p$ и $Pd3d$, пики были скорректированы по уровню Ферми.

Исследования по определению размеров частиц нанесенных металлов проводились сотрудниками Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. ф.-м. н. Е. Ю. Герасимовым методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Снимки ПЭМ нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов (Pt, Pd, Rh и Ir) получали на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешающей способностью $1,4 \text{ \AA}$ при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов (Pt, Pd, Rh и Ir) проводился с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Phoenix (EDAX, США) с полупроводниковым Si(Li)-детектором и разрешением по энергии 130 эВ. Электронно-микроскопические исследования катализатора Pd–In проводились на электронном микроскопе Hitachi HT 7700 (Hitachi, Япония). Суспензии образцов в изопропанолe наносили на углеродную подложку, закрепленную на медной сетке. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Средний размер металлических частиц определяли по результатам обработки не менее 100–120 частиц для каждого образца.

Изучение модельных планарных катализаторов методом сканирующей туннельной микроскопии выполняли в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН на сканирующем туннельном микроскопе UHV 7000 VT (RHK Technology, США). Измерения проводились в режиме постоянного тока. В исследованиях использовались иглы из Pt/Ir проволоки диаметром 0,25 мм (Nano Science Instruments, США). Для калибровки сканеров использовались стандартные образцы — монокристалл кремния (111) с реконструкцией 7×7 и высокоориентированный пирографит.

Дисперсность частиц активного компонента для катализаторов Pd/Al₂O₃ и Pd–In/Al₂O₃ определяли в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН методом хемосорбции монооксида углерода с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP 2020 (Micrometrics Instrument, США). Перед анализом образцы (~0,1 г) дегазировали и восстанавливали в потоке водорода при 550 °С в течение 1 часа с последующим охлаждением до 35 °С в потоке инертного газа. Затем образцы повторно вакуумировали. Полученные изотермы адсорбции использовались для расчета количества поверхностных атомов палладия и дисперсии частиц в соответствии с процедурой, описанной в работе [128].

Изучение катализаторов Pd/Al₂O₃ и Pd–In/Al₂O₃ методом ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода выполняли в Институте органической химии им.

Н. Д. Зеленского РАН. Спектры ИК диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода регистрировали с помощью ИК-спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия), оборудованного *in situ* приставкой диффузного отражения Harrick Diffuse Reflectance Kit (Harrick Scientific Products, США) и HgCdTe-детектором (Bruker, Германия). Измельченную навеску катализатора Pd–In/Al₂O₃ (20 мг) помещали в термостатируемую ячейку и нагревали до 350 °С в токе аргона, затем восстанавливали при 350 °С в течение 2 часов в потоке 5 об. % H₂/Ar и охлаждали до 200 °С в той же смеси. Дальнейшее охлаждение до 50 °С проводили в токе аргона, после чего записывали фоновый спектр. Регистрацию спектров адсорбированного монооксида углерода осуществляли при 50 °С в потоке 0,5 об. % CO/He (30 мл/мин).

2.3. Методики проведения эксперимента

Водород обогащали *para*-изомером с использованием генератора параводорода BRNG 90 (Bruker, Германия) до 91–92 % для большинства экспериментов ИППЯ и до 83–85 % при изучении влияния предварительной обработки катализаторов на эффекты ИППЯ. Для каталитических экспериментов в баллоне приготавливались смеси с мольным соотношением субстрата (пропилен, пропин, 1,3–бутадиен и 1–бутин) к параводороду 1 : 4, однако в случае гидрирования пропина мольное соотношение пропина к параводороду задавалось равным 1 : 10 при изучении влияния предварительной обработки катализаторов на эффекты ИППЯ. Детальное описание методики проведения экспериментов по гидрированию представлено в работе [129]. В случае проведения экспериментов PASADENA (реакция гидрирования протекает в сильном поле спектрометра ЯМР) полученную газовую смесь субстрат/параводород подавали по тefлоновому капилляру в нижнюю часть ампулы ЯМР диаметром 10 мм, которая находилась внутри спектрометра ЯМР. Навеску катализатора (30 мг для большинства экспериментов) помещали на дно ампулы ЯМР. Спектры ЯМР ¹H регистрировались непосредственно во время пропускания реакционной смеси через ампулу с использованием 45° РЧ импульса, обеспечивающего наибольшую интенсивность антифазных мультиплетов в случае протокола эксперимента PASADENA [1,2]. При проведении экспериментов ALTADENA (реакция гидрирования протекает в слабом магнитном поле, например, магнитном поле Земли, с последующим адиабатическим переносом продуктов в сильное поле спектрометра ЯМР для регистрации спектра) полученную газовую смесь подавали через слой катализатора, находящегося в медной

(стальной) трубке-реакторе со внешним диаметром $\frac{1}{4}$ дюйма. Реактор нагревался до необходимой температуры в трубчатой печи с термопарой. Затем продукты реакции подавались по системе капилляров в пустую ампулу, находящуюся внутри спектрометра ЯМР, и регистрировался спектр с использованием 90° РЧ импульса, обеспечивающего наибольшую интенсивность антифазных мультиплетов в случае протокола проведения экспериментов ALTADENA [1]. Все эксперименты по каталитическому гидрированию проводились при атмосферном давлении. Скорость газового потока (от 0,4 до 8,8 мл/с) контролировали с помощью ротаметра Aalborg. Как правило, катализаторы тестировали без предварительной обработки. Исключением является эксперименты по гидрированию пропина на катализаторе Pd–In. Катализатор Pd–In восстанавливали в потоке водорода при 400°C в течение 1 часа (1,0 мл/с).

Эксперименты по магнитно-резонансной визуализации гиперполяризованного пропилена проводили с использованием модифицированной импульсной последовательности FLASH [130]. В последовательности FLASH жесткий радиочастотный импульс был заменен на мягкий импульс эрмитовой формы (в случае протонов CH_3 -группы пропилена) или гауссовой формы (в случае протонов CH - и CH_2 -групп пропилена) для селективной про химическому сдвигу МР визуализации. Общее время регистрации изображения составило 956 мс в случае визуализации по протонам CH - и CH_2 -групп пропилена и 700 мс в случае CH_3 -группы. Время эхо составило 4,9 мс (CH_3 -группа) и 6,9 мс (CH - и CH_2 -группы). Пространственное разрешение изображений составило $0,8 \times 0,8 \text{ мм}^2$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Изучение эффекта сильного взаимодействия металл-носитель в контексте ИППЯ на гетерогенных катализаторах

Ранее было показано, что для катализаторов, нанесенных на диоксид титана, интенсивность поляризованных сигналов обычно значительно выше по сравнению с катализаторами, нанесенными на другие носители [5]. С целью объяснить данные наблюдения нами было исследовано влияние эффекта взаимодействия металл-носитель на интенсивность поляризованного сигнала и, как следствие, парность присоединения водорода [131]. Так, палладиевый катализатор, нанесенный на диоксид титана, с содержанием активного компонента 2 мас. %, был предварительно восстановлен при 100, 300 либо 500 °С в атмосфере водорода (полученные катализаторы обозначены как Pd/TiO₂-Т, где Т — температура восстановления катализатора). Полученные катализаторы были протестированы в реакции гидрирования 1,3-бутадиена (рисунок 3.1).

Было обнаружено, что с увеличением температуры восстановления катализатора значительно снижаются интенсивности наблюдаемых поляризованных сигналов ЯМР продуктов реакции гидрирования. Так, наиболее интенсивные сигналы ЯМР наблюдались при использовании Pd/TiO₂-100 катализатора для всех продуктов гидрирования — 1-бутена (сигналы 2а-е на рисунке 3.1), 2-бутена (3а,б) и бутана (4а,б). Однако при использовании катализатора Pd/TiO₂-500 наблюдаемые поляризованные сигналы ЯМР были на порядок ниже для 1-бутена и 2-бутена, а для сигналов ЯМР бутана поляризация не наблюдалась совсем. Такое существенное падение интенсивностей поляризованных сигналов нельзя объяснить исключительно снижением общей каталитической активности в реакции гидрирования для катализаторов Pd/TiO₂ с увеличением температуры восстановления — каталитическая активность снизилась на 20–30 % с увеличением температуры восстановления катализатора от 100 до 500 °С, в то время как интенсивности поляризованных сигналов уменьшились в несколько раз.

Таким образом, с увеличением температуры восстановления катализатора значительно понизились доли парного присоединения параводорода в реакции гидрирования бутадиена. Данное наблюдение можно объяснить двумя различными причинами. С одной стороны, значительное падение уровней поляризации для продуктов реакции в случае катализатора, подвергнутого высокотемпературному восстановлению, может быть связано со спеканием металлических частиц; в свою очередь, увеличение

размера частиц может привести к уменьшению их активности в парном присоединении водорода и, как следствие, падению интенсивностей поляризованных сигналов.

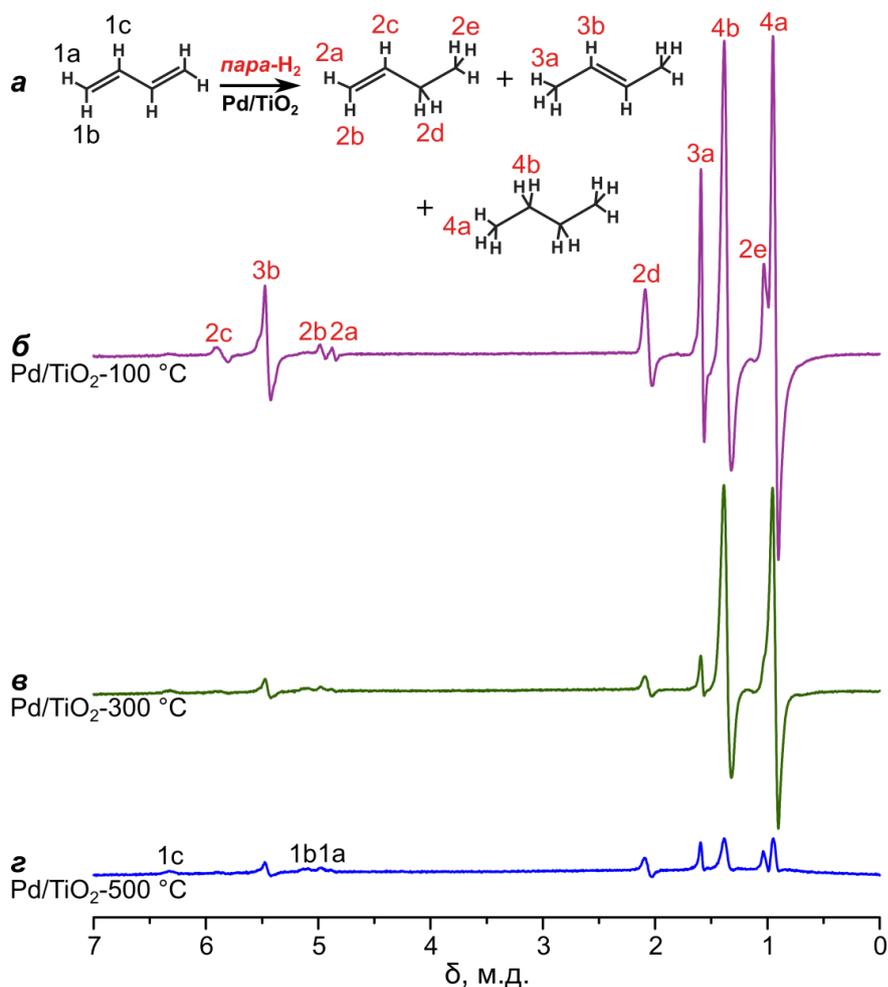


Рисунок 3.1. а) Схема гидрирования бутадиена на катализаторе Pd/TiO₂. б) – г) Спектры ЯМР ¹H, записанные при гидрировании бутадиена на катализаторе Pd/TiO₂ (средний размер частиц составляет 4,5 нм), восстановленном при различных температурах — 100 (б), 300 (в) и 500 °C (г). Реакция проводилась при температуре реакции 100 °C и скорости потока газовой смеси 6,7 мл/с.

С другой стороны, высокотемпературная обработка водородом катализатора Pd/TiO₂ может привести к эффекту сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН). Известно, что при использовании восстанавливаемых оксидов (TiO₂, Nb₂O₅, MnO и др.) в качестве носителей для нанесенных металлических катализаторов возможно возникновение состояния сильного взаимодействия металл-носитель вследствие высокотемпературного восстановления (450–700 °C). Данный эффект приводит к изменению электронных и структурных свойств нанесенных металлических частиц, что может сопровождаться изменениями адсорбционных и каталитических свойств нанесенных частиц. Так, в первых работах по изучению эффекта СВМН для металлических частиц наблюдалось уменьшение способности адсорбировать

молекулярный водород и монооксид углерода [99,103]. В настоящий момент в мировом научном сообществе не до конца ясна природа эффекта СВМН не только в контексте парного присоединения водорода, но и в контексте гетерогенного катализа в целом. Однако, существует несколько гипотез, объясняющих возникновение эффекта СВМН, но поскольку данный эффект объединяет в себе широкий спектр экспериментальных наблюдений, эти гипотезы не являются взаимоисключающими и каждая из них направлена на объяснение конкретного наблюдения. Большинство предложенных механизмов можно разделить на две категории: электронные и геометрические. В соответствии с электронным механизмом эффект СВМН возникает вследствие переноса заряда на границе металлическая частица-носитель [132,133]. В соответствии с геометрическим механизмом эффект СВМН связан с миграцией частично восстановленных форм оксида титана TiO_x на поверхность металлической частицы, так называемым инкапсулированием частиц или декорированием, что делает часть атомов металла недоступными для адсорбции различных газов [134,135].

Для изучения влияния температуры восстановления на распределение частиц по размерам для катализатора Pd/TiO₂, образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 3.2 приведены электронно-микроскопические снимки катализаторов Pd/TiO₂-100 и Pd/TiO₂-500, а также гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам, полученные на основании данных электронной микроскопии. Было обнаружено, что для катализатора Pd/TiO₂-100 средний размер частиц составляет 4,5 нм, в то время как для катализатора Pd/TiO₂-500 — 5,5 нм.

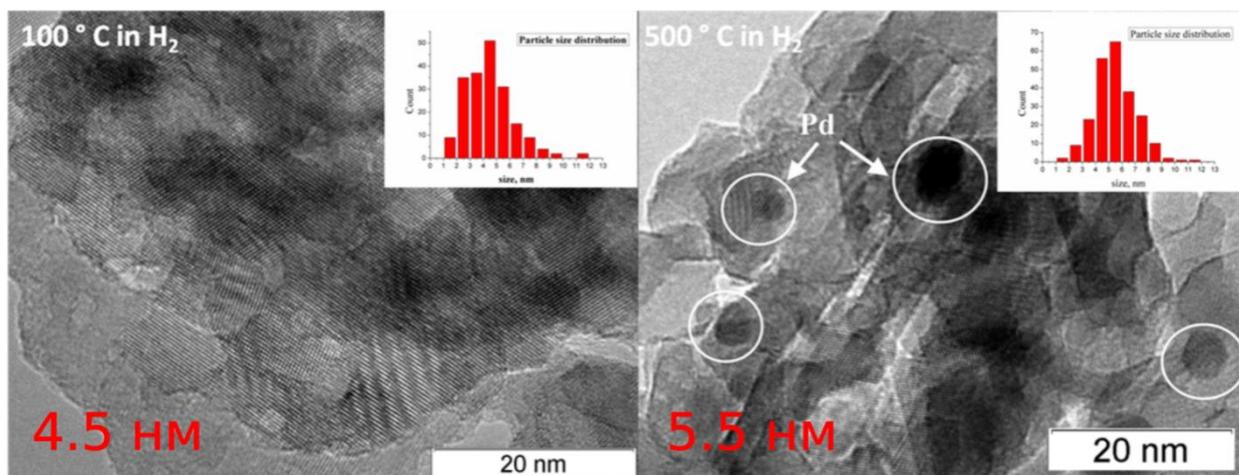


Рисунок 3.2. ПЭМ изображения и распределение частиц по размерам катализаторов Pd/TiO₂, восстановленных при 100 и 500 °С.

Это незначительное изменение среднего размера частиц при увеличении температуры восстановления катализатора с 100 до 500 °С не может объяснить

существенное снижение доли парного присоединения водорода в реакции гидрирования. Кроме того, выраженные поляризованные сигналы ИППЯ наблюдались при гидрировании бутадиена на палладиевом катализаторе, восстановленном при 100 °С, со средним размером частиц 9,4 нм. Для этого катализатора также наблюдалось описанное выше уменьшение доли парного присоединения водорода с увеличением температуры восстановления (приложение 1, рисунок П.1.1). Данные наблюдения позволяют утверждать, что незначительное увеличение размера частиц металла в процессе высокотемпературного восстановления не может объяснить драматического падения наблюдаемых эффектов ИППЯ с увеличением температуры восстановления катализатора Pd/TiO₂. Снижение доли парного присоединения водорода для катализатора, подвергнутого высокотемпературному восстановлению, может быть непосредственно связано с изменениями структуры активных центров, ответственных за парное присоединение водорода. С целью подтверждения данной гипотезы, катализатор Pd/TiO₂, восстановленный при 500 °С, был дополнительно изучен методом просвечивающей электронной микроскопии.

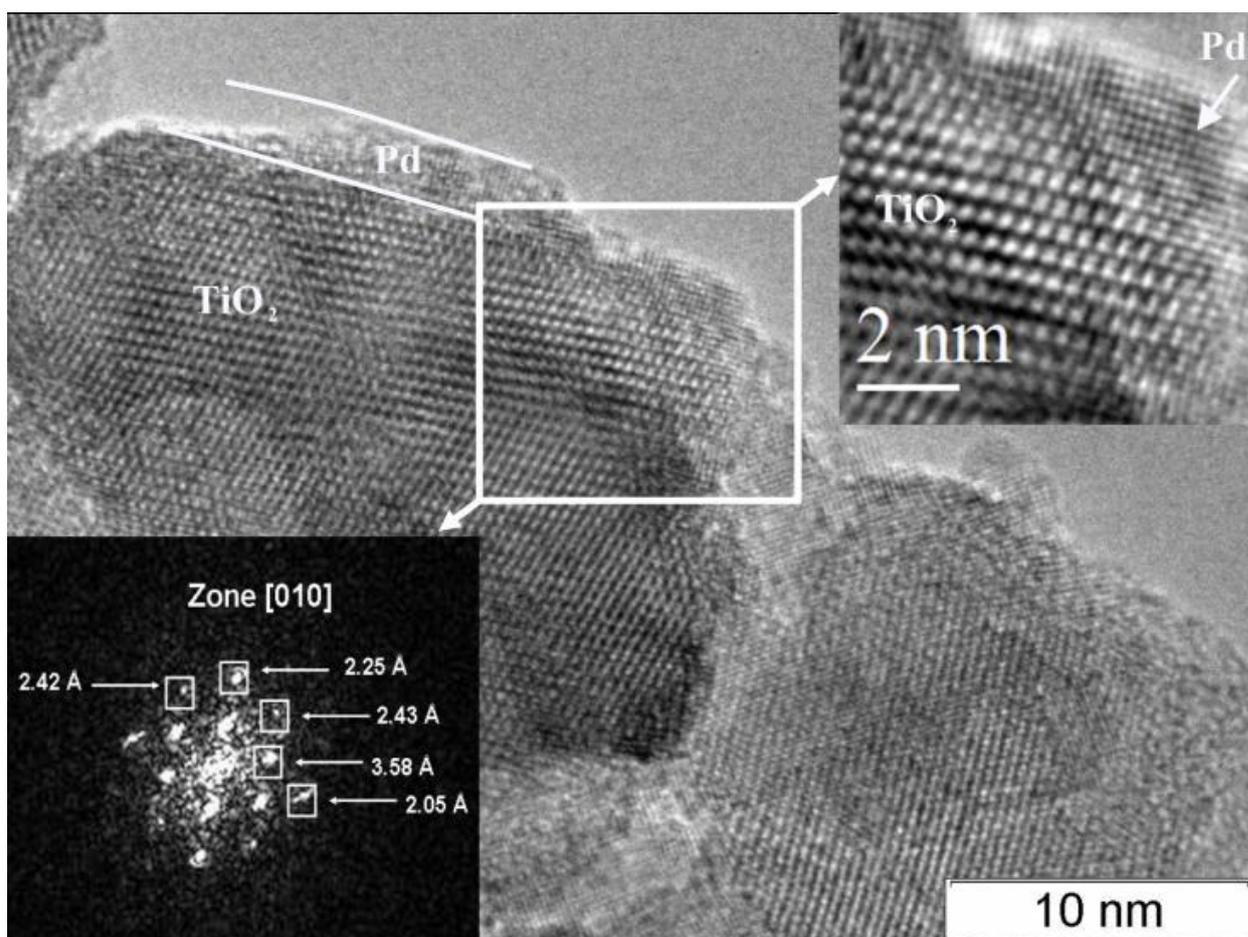


Рисунок 3.3. ПЭМ изображение катализатора Pd/TiO₂, восстановленного при 500 °С.

Методом ПЭМ было установлено, что на поверхности диоксида титана формируется тонкий слой палладия (~ 2 нм), при этом межплоскостные расстояния в нем изменяются в пределах от 2,25 до 2,17 Å (рисунок 3.3). Данные значения межплоскостных расстояний не характерны ни для металлического палладия, ни для оксида палладия (II). Судя по всему, происходит частичное окисление Pd при взаимодействии с поверхностью TiO₂.

Чтобы определить электронное состояние палладия, была проведена характеристика восстановленных катализаторов Pd/TiO₂ методами как *ex situ*, так и *in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

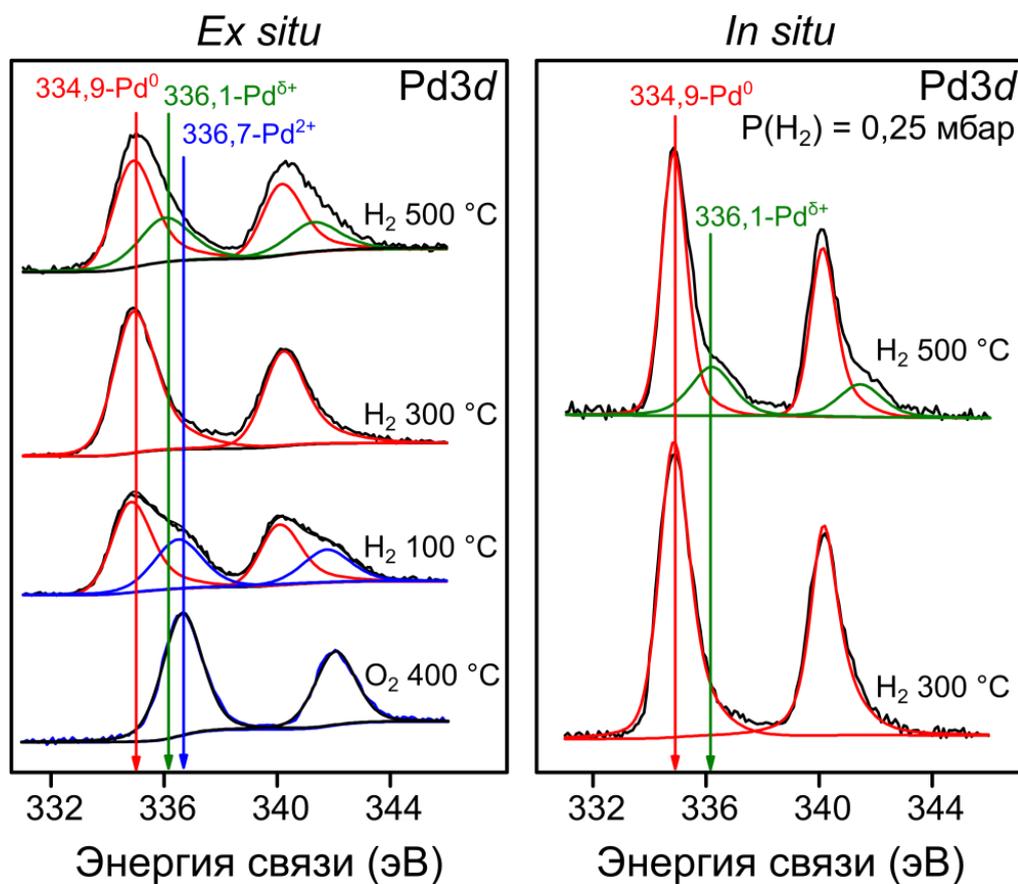


Рисунок 3.4. Спектры РФЭС региона Pd3d катализаторов Pd/TiO₂, полученные во время проведения *ex situ* (спектры слева) и *in situ* (спектры справа) экспериментов в зависимости от предварительной обработки.

В *ex situ* спектрах региона Pd3d наблюдаются три различных электронных состояния палладия в зависимости от предварительной процедуры обработки (рисунок 3.4). Состояние с энергией связи 336,7 эВ соответствует оксиду палладия (II) (PdO), полученному после обработки образца катализатора в атмосфере кислорода при 400 °C [121,136,137]. Восстановление при 100 °C в атмосфере водорода приводит к появлению состояния палладия с энергией связи 334,9 эВ, которое можно отнести к металлической

форме палладия Pd^0 [121,136–138]. После нагревания катализатора Pd/TiO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода методом РФЭС наблюдается только металлическое состояние Pd^0 . После обработки катализатора водородом при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (условия СВМН) наблюдается дополнительное состояние палладия (обозначено как $\text{Pd}^{\delta+}$, энергия связи $336,1\text{ эВ}$), образованное в результате взаимодействия между Pd и TiO_2 . Дальнейшее подтверждение формирования состояния $\text{Pd}^{\delta+}$ для катализатора Pd/TiO_2 было получено в экспериментах РФЭС *in situ* для восстановленного при $500\text{ }^\circ\text{C}$ катализатора (рисунок 3.4). При этом в спектре наблюдалось четко выраженное состояние $\text{Pd}^{\delta+}$ с энергией связи $336,1\text{ эВ}$. Однако, низкая концентрация активного компонента Pd (2 %) и, как следствие, незначительный вклад состояния Ti^{3+} в общую интенсивность фотоэлектронного спектра региона $\text{Ti}2p$ не позволили пронаблюдать наличие характеристической линии Ti^{3+} в фотоэлектронном спектре (приложение 1, рисунок П.1.2). Кроме того, это связано с тем, что атомы титана, расположенные под частицами Pd , не дают вклад в наблюдаемый спектр РФЭС. Детали расчета глубины анализа РФЭС представлены в приложении 1. На основании данных результатов, можно заключить, что состояние $\text{Pd}^{\delta+}$ по большей части формируется на границе между наночастицами палладия и поверхностью диоксида титана.

Таким образом, можно предположить, что образование состояния $\text{Pd}^{\delta+}$ препятствует парному присоединению молекулярного водорода. Важно отметить, что доля состояния $\text{Pd}^{\delta+}$ составляет порядка 25 %, что коррелирует с падением каталитической активности на 20–30 % для образца $\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-500}$. Таким образом, растворение (инкапсуляция) палладия в решетке диоксида титана, обнаруженное методом ПЭМ, приводит к образованию состояния $\text{Pd}^{\delta+}$, обнаруженного методом РФЭС. Учитывая тот факт, что активность катализатора уменьшается пропорционально увеличению доли состояния $\text{Pd}^{\delta+}$, а активность катализатора в парном присоединении водорода резко снизилась, формирование состояния $\text{Pd}^{\delta+}$ коррелирует с исчезновением активных центров катализатора, ответственных за парное присоединение водорода и наблюдение эффектов ИППЯ. Сочетание методов ПЭМ и РФЭС позволило обнаружить формирование состояния $\text{Pd}^{\delta+}$ на границе металл–носитель, что подтверждает присутствие эффекта сильного взаимодействия металл–носитель для катализатора Pd/TiO_2 .

Таким образом, показано, что активность гетерогенного катализатора в парном присоединении водорода в реакции гидрирования 1,3-бутадиена может служить маркером структурных изменений на поверхности катализатора. Установлено, что после высоко температурного восстановления при $500\text{ }^\circ\text{C}$ катализатор Pd/TiO_2 практически не проявляет активности в парном присоединении в отличие от восстановленного при $100\text{ }^\circ\text{C}$ образца.

Данное каталитическое поведение можно связать с возникновением сильного взаимодействия металл-носитель, заключающегося в образовании состояния $\text{Pd}^{\delta+}$, что подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

3.2. Влияние предварительной активации катализаторов на эффекты ИППЯ

Результаты изучения эффекта сильного взаимодействия металл–носитель для Pd/TiO₂ катализатора послужили предпосылкой для дальнейшего изучения влияния предварительной обработки катализаторов, нанесенных на диоксид титана, в восстановительной или окислительной средах на каталитическую активность в контексте ИППЯ. Так, катализаторы Rh/TiO₂, Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ и Ir/TiO₂ с содержанием металла 5 мас. % были предварительно либо восстановлены в потоке водорода при 330 °С в течение 3 часов (полученные катализаторы обозначены как M^{Red}/TiO₂, M — Rh, Pt, Rh и Ir), либо окислены на воздухе при 400 °С в течение 3 часов (M^{Ox}/TiO₂) и исследованы в гетерогенной реакции гидрирования пропилена параводородом [139]. Все образцы катализаторов были охарактеризованы методами РФЭС (до и после реакции гидрирования) и ПЭМ (до реакции гидрирования).

Все катализаторы, за исключением окисленного Ir^{Ox}/TiO₂, проявили каталитическую активность в гидрировании пропилена (рисунок 3.5). Значения конверсии пропилена находятся в диапазоне 30–90 % (таблица 3.1). Что касается активности в парном присоединении водорода, то для большинства катализаторов (за исключением окисленных образцов Ir^{Ox}/TiO₂ и Pd^{Ox}/TiO₂) наблюдались ярко выраженные поляризованные сигналы ЯМР продукта — пропана (рисунок 3.5). Стоит отметить, что помимо поляризованных сигналов пропана, в спектрах ЯМР ¹H наблюдаются поляризованные сигналы реагента — пропилена. Данное явление, в литературе называемое парным замещением, ранее наблюдалось при гидрировании пропилена на родиевых катализаторах Rh/TiO₂, Pt/TiO₂ и Ir/TiO₂, а также на CeO₂ [92,94]. Как отмечалось в нашей работе [129], вероятнее всего наблюдение данного эффекта объясняется параллельным протеканием процессов гидрирования и дегидрирования. В этом исследовании было обнаружено, что данный эффект может наблюдаться и в случае гидрирования пропилена на катализаторах Rh^{Ox}/TiO₂ и Pt^{Ox}/TiO₂ (рисунки 3.5 и П.2). Примечателен тот факт, что катализатор Ir/TiO₂ проявляет высокую активность парного присоединения водорода в реакции гидрирования пропилена; вероятно, данный катализатор представляет собой перспективную альтернативу катализатору Rh/TiO₂ для эффективного получения гиперполяризованных газов.

Для реакции гидрирования пропилена на различных катализаторах были определены конверсии и доли парного присоединения водорода к пропилену, рассчитанные по сигналам ЯМР CH_2 -группы пропана (таблица 3.1).

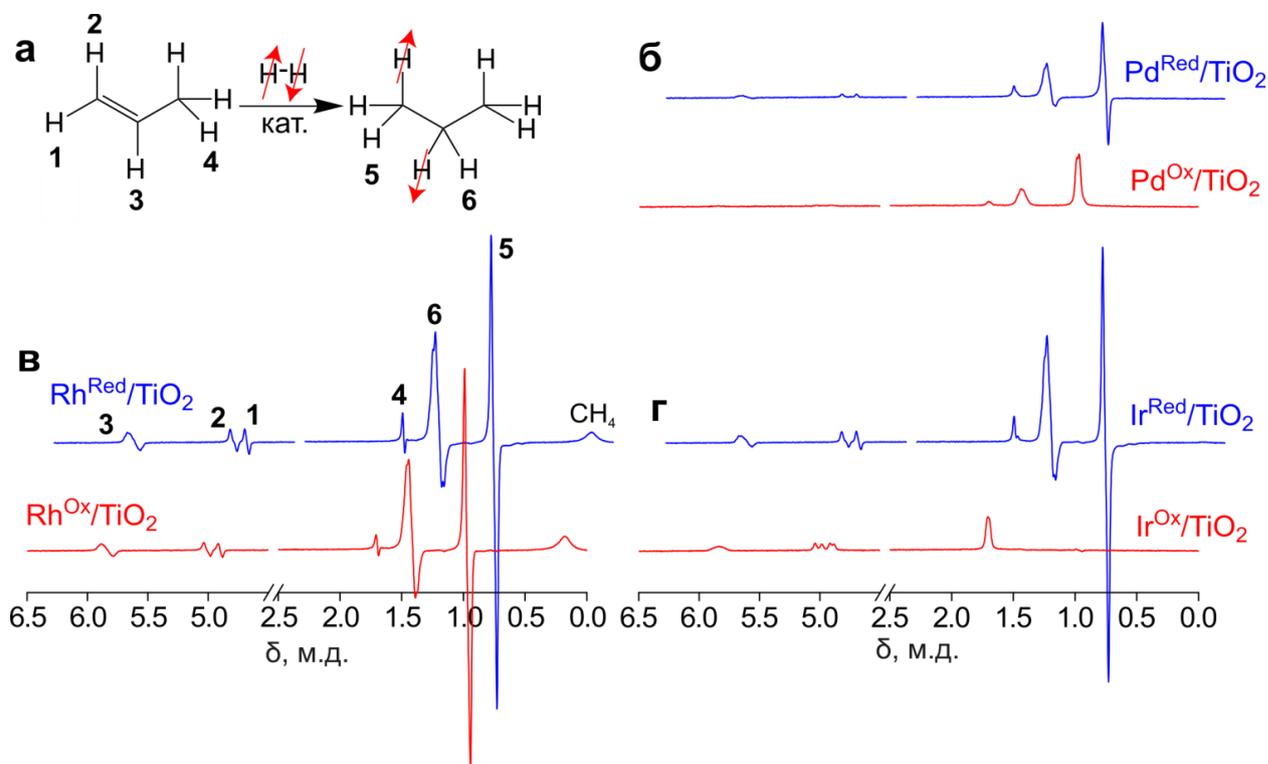


Рисунок 3.5. (а) Схема гидрирования пропилена. (б), (в) и (г) спектры ЯМР ^1H , записанные при гидрировании пропилена при $100\text{ }^\circ\text{C}$ на окисленном (Ox) и восстановленном (Red) катализаторе Pd/TiO₂ (б); на окисленном (Ox) и восстановленном (Red) катализаторе Rh/TiO₂ (в); окисленном (Ox) и восстановленном (Red) катализаторе Ir/TiO₂ (г). Все спектры записаны при потоке газовой смеси 4,1 мл/с и представлены в одном масштабе.

Таблица 3.1. Значения конверсии (X), процентов парного присоединения водорода (φ), рассчитанные для реакции гидрирования пропилена для соответствующих катализаторов.

Катализатор	X, %	φ , %
Pt ^{Red} /TiO ₂	80	0,22
Pt ^{Ox} /TiO ₂	93	0,19
Pd ^{Red} /TiO ₂	70	0,12
Pd ^{Ox} /TiO ₂	76	0
Rh ^{Red} /TiO ₂	33	0,59
Rh ^{Ox} /TiO ₂	82	0,21
Ir ^{Red} /TiO ₂	33	0,49

Показано, что предварительные процедуры окисления/восстановления значительно влияют как на общую каталитическую активность, так и на селективность парного присоединения водорода к пропилену. Например, на восстановленном катализаторе Ir/TiO_2 наблюдаются интенсивные сигналы ИППЯ при гидрировании пропилена, в то время как окисленный образец не проявил практически никакой активности (рисунок 3.5, г). При гидрировании пропина, 1,3-бутадиена, 1-бутена были получены схожие закономерности.

Однако, в случае гидрирования 1,3-бутадиена и 1-бутена на восстановленном катализаторе $\text{Pd}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$, эффекты ИППЯ наблюдались для сигналов ЯМР различных продуктов реакции, в то время как при гидрировании пропилена на окисленном катализаторе Pd/TiO_2 эффекты ИППЯ не были обнаружены, несмотря на наблюдение продукта реакции пропана; аналогичные явления наблюдались и для гидрирования пропина. Данное наблюдение указывает на тот факт, что, природа субстрата гидрирования также имеет важное значение для наблюдения эффектов ИППЯ и может влиять на селективность парного присоединения водорода. Для испытанного в реакции гидрирования пропилена окисленного катализатора $\text{Pd}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$ было обнаружено бимодальное распределение частиц по размерам. Помимо относительно крупных наночастиц размером 5–7 нм, на поверхности оксида титана наблюдались мелкие частицы размером около 1 нм (рисунок 3.6, а). Судя по значениям межплоскостных расстояний в данных частицах, эти частицы нельзя отнести ни к чистому оксиду палладия (II), ни к металлическому Pd^0 , что может быть связано с частичным восстановлением оксида палладия под воздействием электронного пучка до состояния $\text{Pd}^{\delta+}$. Кроме того, метод ПЭМ указал на образование пьедесталов, состоящих из TiO_2 , под более крупными частицами PdO (рисунок 3.6, б). Межплоскостные расстояния как в пьедесталах, так и в этих наночастицах PdO , немного отличаются от стандартных значений.

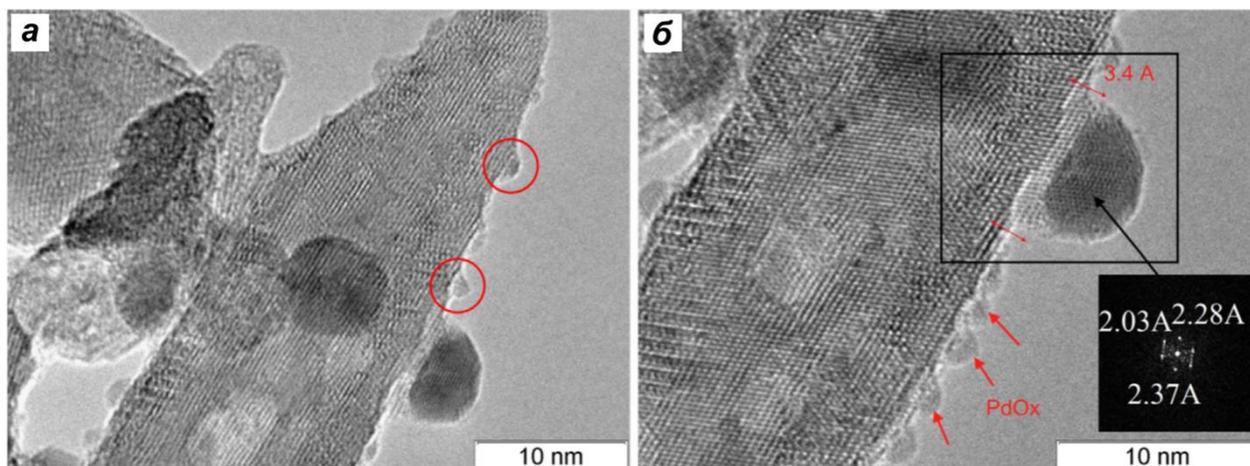


Рисунок 3.6. ПЭМ изображения высокого разрешения $\text{Pd}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$ катализатора. Слева (а) мелкие частицы размером 1 нм выделены красными кружками. Справа (б) выделен пьедестал (толщиной 0,34 нм), состоящий из TiO_2 , находящийся под крупной частицей оксида палладия. Межплоскостные расстояния в частице PdO представлены в черном квадрате. Стрелками обозначены мелкие частицы PdO_x .

Таким образом, окисленные образцы катализаторов проявляют значительно более низкую активность в парном гидрировании по сравнению с восстановленными образцами. Данное наблюдение хорошо согласуется с нашим предыдущим исследованием эффекта СВМН, где было обнаружено, что образование состояния $\text{Pd}^{\delta+}$ для катализатора Pd/TiO_2 приводит к полной потере активности в парном присоединении водорода (см. раздел 3.1).

3.3. Влияние метода приготовления Rh/TiO₂ катализаторов на эффекты ИППЯ

В ряде работ сотрудников МТЦ СО РАН было показано, что родиевые катализаторы, нанесенные на диоксид титана, проявляют высокую активность в парном присоединении водорода [4,104]. Однако, систематическое изучение влияния способа приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на их активность в контексте ИППЯ не проводилось. В данном разделе приведены результаты исследований, направленных на оптимизацию процедуры приготовления катализаторов Rh/TiO₂ для достижения максимальной активности в парном присоединении водорода [140]. При приготовлении катализаторов Rh/TiO₂ с массовым содержанием активного компонента 1 % варьировали предшественник активного компонента, а также температуру прокаливания полученного катализатора. Затем, полученные катализаторы испытывались в реакции гидрирования ряда ненасыщенных углеводородов (пропилен, пропин и 1,3-бутадиен). Для получения информации об электронном состоянии активного компонента, а также структурных свойствах катализаторов все образцы были охарактеризованы методами хемосорбции СО, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, а также просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения.

В первую очередь все катализаторы были испытаны в реакции гидрировании пропина. Было обнаружено, что большинство из них не проявляют каталитической активности в данной реакции — в спектрах ЯМР ¹H продукты реакции не наблюдались. Самые высокие значения конверсии (12 %) и усиления сигнала ($\epsilon \sim 66$) были получены для катализатора, приготовленного из нитрата родия Rh(NO₃)₃.

В то же время в реакции гидрировании 1,3-бутадиена, а также пропилена, большинство образцов Rh/TiO₂ проявили значительную каталитическую активность, в том числе в парном присоединении параводорода — для большинства катализаторов наблюдались выраженные поляризованные сигналы в спектрах ЯМР ¹H реакционной смеси. Относительно невысокая активность родиевых катализаторов в гидрировании пропина может быть связана с его сильной адсорбцией на поверхности, что ограничивает эффективную адсорбцию водорода [141,142]. Поэтому в дальнейшем исследование влияния процедуры приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на активность в парном присоединении водорода было проведено для реакции гидрирования пропилена и 1,3-бутадиена.

Нанесенные на оксид титана родиевые катализаторы с 1 % массовым содержанием активного компонента были приготовлены методом пропитки с использованием трех различных предшественников родия, а именно нитрата родия (III) (катализатор обозначен как Rh/TiO₂_N), ацетата родия (III) (Rh/TiO₂_C) и ацетатного димерного комплекса Rh (II) (Rh/TiO₂_CC). Затем катализаторы были протестированы в реакции гидрирования пропилена при температуре реакции 130 °С и протоколе проведения эксперимента PASADENA (гидрирование протекает в магнитном поле спектрометра ЯМР). Было обнаружено, что катализатор Rh/TiO₂_N катализатор проявил наибольшую активность (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Значения конверсии (X), селективности к бутенам ($S_{\text{бутены}}$), проценты парного присоединения водорода (φ), рассчитанные для реакции гидрирования пропилена и 1,3-бутадиена на катализаторах Rh/TiO₂_N, Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC. Значения дисперсности (D), определенной методом хемосорбции CO, среднего размера частиц (d) по методу ПЭМ, а также соотношения атомных концентраций C/Ti, определенных методом РФЭС, представлены в таблице для вышеуказанных катализаторов.

Кат-р	Предшест венник Rh	D, %	d, нм (ПЭМ)	C/Ti (РФЭС)	1,3-бутадиен			пропилен	
					X, %	$S_{\text{бутены}}$, %	φ , %	X, %	φ , %
Rh/TiO ₂ _N	Rh(NO ₃) ₃	33	0,81	1,096	15	48	1,5	27	4,6
Rh/TiO ₂ _C	Rh(OAc) ₃	26	0,92	1,287	3	100	1,5	22	7,1
Rh/TiO ₂ _CC	Rh ₂ (OAc) ₄	4	1,00	2,116	4	100	–	24	3,5

Для реакции гидрирования 1,3-бутадиена влияние природы предшественника на каталитическую активность полученных образцов было еще более выраженным. Было обнаружено, что катализаторы Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC демонстрируют более низкие уровни конверсии по сравнению с Rh/TiO₂_N. Кроме того, катализатор Rh/TiO₂_CC подвергался быстрой дезактивации под воздействием реакционной смеси. Примечательно, что в отличие от катализатора Rh/TiO₂_N, оба катализатора Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC продемонстрировали практически 100 % селективность к образованию 1-бутена и 2-бутена, то есть не проявили активности в реакции полного гидрирования с образованием бутана. Точные причины данного наблюдения не ясны, однако стоит отметить, что для катализаторов Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC наблюдаются повышенные значения соотношения атомных концентраций углерода и титана C/Ti на поверхности катализаторов, определенные методом РФЭС, по сравнению со значениями для катализатора Rh/TiO₂_N (1,287 и 2,116 против 1,096). Для приготовления данных катализаторов использовались предшественники, содержащие ацетат-ионы (Rh/TiO₂_C),

либо же координированный ацетат (Rh/TiO₂_CC). Можно предположить, что каталитическое поведение Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC связано с тем, что неполное восстановление катализаторов приводит к тому, что на поверхности катализатора остаются некоторые углеродистые отложения, сформированные из остатков ацетата, что приводит к формированию специфических активных центров на поверхности катализатора, для которых характерна повышенная селективность к образованию бутенов. Так, Деганелло и соавторы в своей работе предположили существование специфического типа активных центров на поверхности каталитически активного металла — покрытых углеродистыми отложениями наночастиц, стерически недоступных для адсорбции некоторых реагентов [143]. Кроме того, в работах [144,145] было обнаружено, что природа предшественника активного компонента влияет на способность катализаторов к восстановлению. Действительно, обнаруженные методом РФЭС высокие атомные отношения C/Ti на поверхности катализаторов Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC указывают на неполное удаление углеродных отложений в процессе приготовления (все катализаторы были прокалены при 600 °С, а затем восстановлены при 330 °С в потоке водорода, детали приготовления катализаторов представлены в разделе 2.1.1 Приготовление катализаторов).

Дисперсность частиц активного компонента определяли методом хемосорбции монооксида углерода. Рассчитанные значения дисперсности родиевых частиц представлены в таблице 3.2. Было обнаружено, что дисперсность частиц катализаторов Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC несколько ниже, чем для Rh/TiO₂_N, в то время как анализ изображений ПЭМ катализаторов показал, что для всех трех катализаторов наблюдается достаточно узкое распределение частиц по размерам со средним размером 0,8–1,0 нм (таблица 3.2). Заметное снижение количества хемосорбированного монооксида углерода наряду с практически неизменным средним размером частиц при переходе от Rh/TiO₂_N к Rh/TiO₂_CC может быть объяснено тем, что для катализатора Rh/TiO₂_CC уменьшается количество центров Rh, доступных для хемосорбции СО, из-за наличия поверхностных углеродных отложений. Примечательно, что такое покрытие активных центров Rh оказывает небольшое влияние на адсорбцию меньшей молекулы — пропилена, субстрата с одной двойной связью, поскольку каталитическая активность всех трех катализаторов в реакции гидрирования пропилена схожа (таблица 3.2).

Влияние природы предшественника на активность в парном присоединении водорода также наблюдалось. Было обнаружено, что все три катализатора проявили активность в парном присоединении водорода к пропилену с селективностью от 3 до 7 %.

Катализатор $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-C}$ продемонстрировал более высокую селективность к парному присоединению водорода (7 %), соответствующие спектры представлены на рисунке 3.7. Однако, учитывая все вышперечисленное, для дальнейшего изучения влияния температуры прокаливания использовались катализаторы, приготовленные из растворов нитрата родия, поскольку они демонстрируют как более высокие конверсии, так и хорошую селективность при парном присоединении.

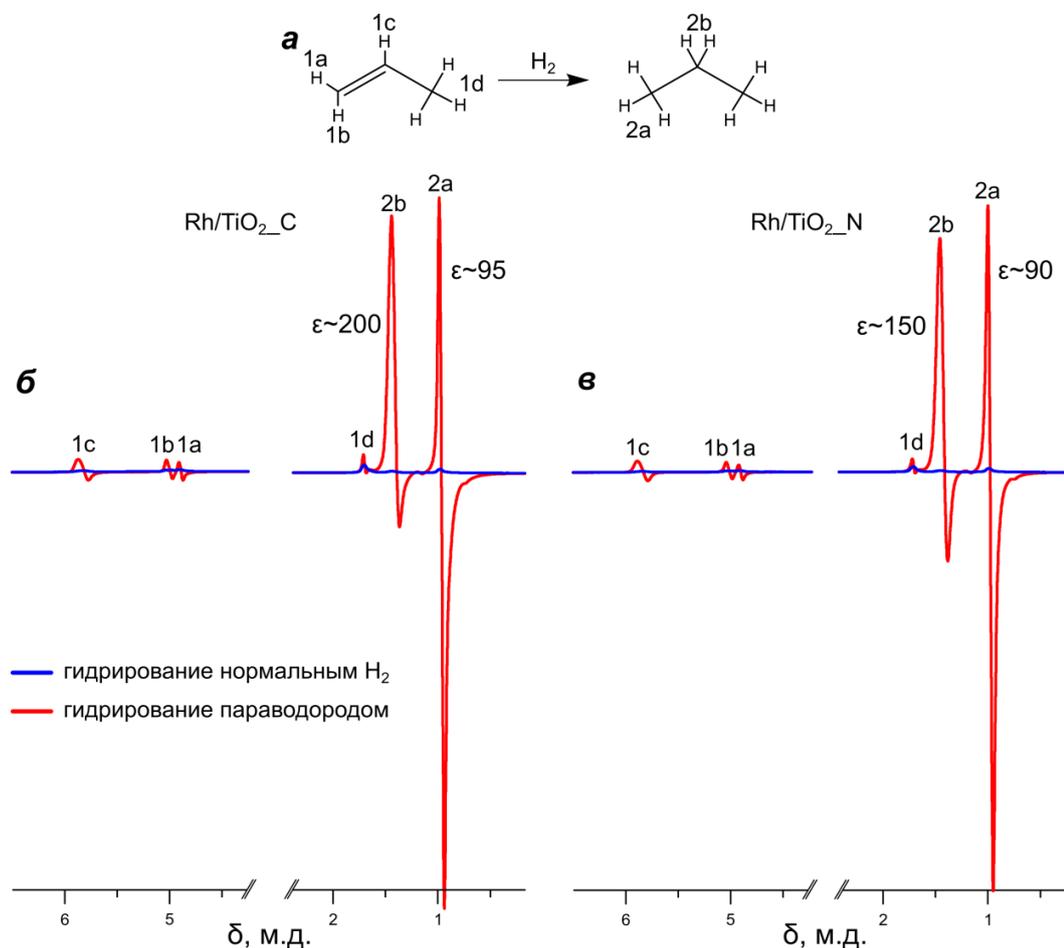


Рисунок 3.7. (а) Схема гидрирования пропилена. (б), (в) Спектры ЯМР ^1H , записанные при гидрировании пропилена при $130\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторе $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-C}$ (б) или $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-N}$ (в). Спектры, записанные при гидрировании пропилена нормальным водородом отображены на рисунке синим, а параводородом — красным.

Наконец, было изучено влияние температуры прокаливания образцов на каталитическую активность и селективность катализаторов Rh/TiO_2 . Четыре катализатора были приготовлены с использованием нитрата родия в качестве предшественника — при этом один из образцов не подвергался процедуре прокаливания, а три другие были прокалены при 400 , 500 или $600\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Было обнаружено, что значения конверсии в реакции гидрирования 1,3-бутадиена и пропилена снижаются с ростом температуры предварительного прокаливания (таблица 3.3). Так, в реакции гидрирования

пропилена конверсия снизилась с 53 до 27 % с увеличением температуры прокаливания с 400 до 600 °С. Более того, результаты хемосорбции монооксида углерода указывают также на снижение дисперсности сформированных частиц Rh с 91–99 % (для образцов, прокаленных при 400 и 500 °С) до 33 % (600 °С). Такое поведение можно объяснить спеканием наночастиц родия при высокотемпературном прокаливании, однако анализ изображений ПЭМ катализаторов (рисунок 3.8) не подтверждает данную гипотезу.

Таблица 3.3. Значения конверсии (X), селективности к бутенам ($S_{\text{бутены}}$), проценты парного присоединения водорода (φ), рассчитанные для реакции гидрирования пропилена и 1,3–бутадиена на катализаторах Rh/TiO₂_N, прокаленных при разных температурах. Значения дисперсности (D), среднего размера частиц, а также соотношения атомных концентраций Rh/Ti до и после проведения реакции гидрирования пропилена, представлены в таблице для вышеуказанных катализаторов.

Кат-р	Т прокалива ния, °С	D, %	d, нм (ПЭМ)	Rh/Ti	1,3-бутадиен			пропилен		
					X, %	$S_{\text{бутены}}$, %	φ , %	X, %	φ , %	Rh/Ti
	–	66	0,82	0,022	69	30	1,0	56	1,8	0,025
Rh/TiO ₂	400	91	0,82	0,025	51	27	1,3	53	1,8	0,027
_N	500	99	0,83	0,018	36	17	1,3	37	1,9	0,025
	600	33	0,81	0,017	15	48	1,5	27	4,6	0,023

Анализ изображений ПЭМ, показал, что на поверхности всех четырех образцов находятся мелкие наночастицы родия со средним размером 0,8 нм (таблица 3.3). С другой стороны, измерения РФЭС катализаторов показали, что с ростом температуры прокаливания наблюдается постепенное уменьшение соотношения атомных концентраций Rh/Ti (таблица 3.3).

Однако активность в парном присоединении водорода с ростом температуры прокаливания растет, как в реакции гидрирования пропилена, так 1,3–бутадиена. Наибольший процент парного присоединения водорода в реакции гидрирования пропилена (4,6 %, таблица 3.3) был получен для катализатора Rh/TiO₂, прокаленного при 600 °С. Причина повышенной активности в парном присоединении наряду с уменьшением общей активности в реакции гидрирования для катализатора, прокаленного при 600 °С, может быть связана с возникновением взаимодействия металл-носитель при высокотемпературной обработке. Частичная инкапсуляция металлических частиц приводит к более высокой активности в парном присоединении водорода из-за ограниченной миграции атомов водорода на поверхности частиц. Подход по дальнейшему уменьшению размеров металлических частиц вплоть до изолированных центров

активного компонента (так называемые катализаторы с одноатомным распределением активного компонента) может быть перспективным для получения более высоких уровней парного присоединения и, как следствие, более высоких усилений сигнала ЯМР.

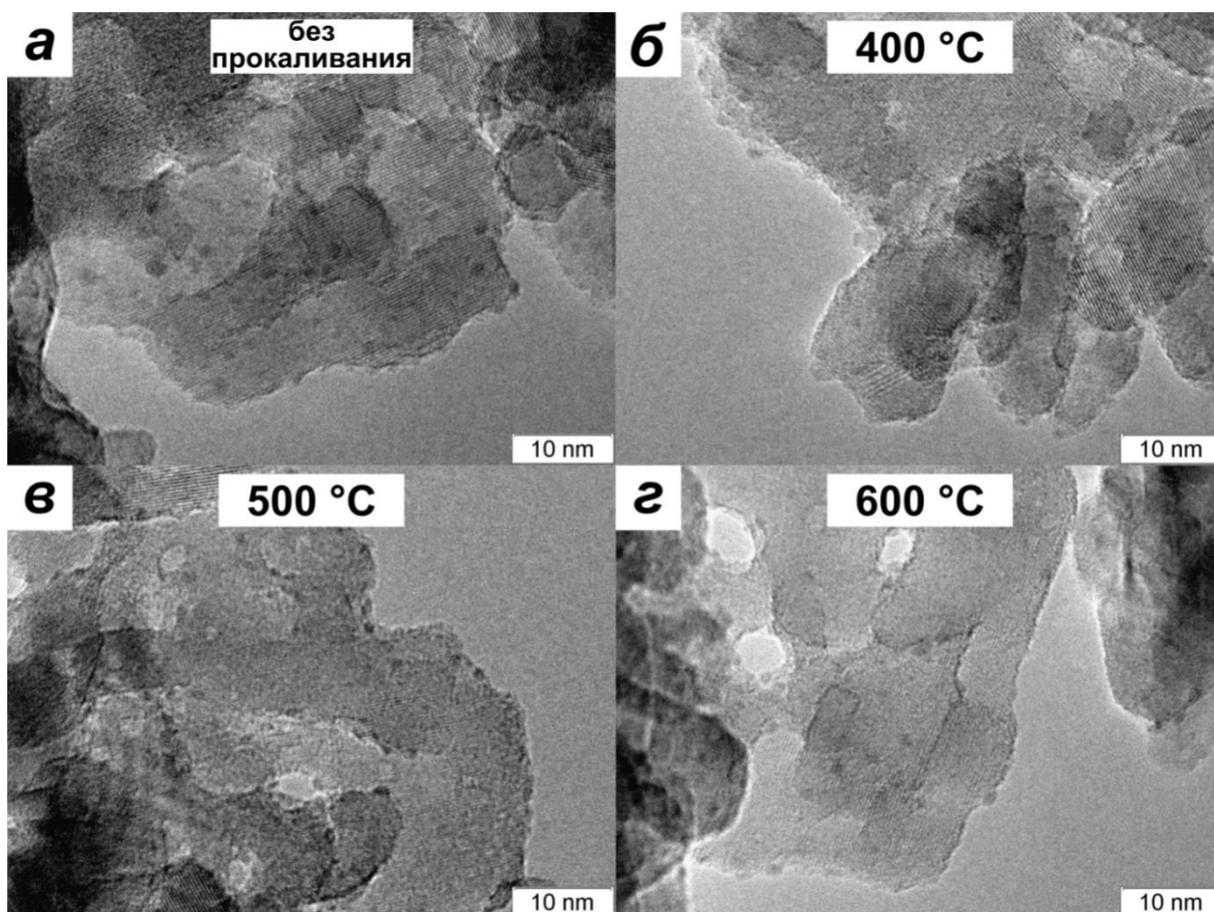


Рисунок 3.8. Изображения ПЭМ высокого разрешения катализаторов Rh/TiO₂_N а) непрокаленного, б) – г) прокаленных при 400 (б), 500 (в) и 600 °C (г).

В результате можно сделать вывод, что для газофазного гетерогенного гидрирования оптимальным катализатором для наблюдения эффектов ИППЯ является катализатор, приготовленный с использованием нитрата родия в качестве предшественника активного компонента и прокаленный при 600 °C. Данный катализатор позволил получить усиление сигнала ЯМР ¹H ~ 200 раз для CH₂-группы бутана в реакции гидрирования 1,3-бутадиена, что соответствует 4,6 % парному присоединению. Для реакции гидрирования пропилена было найдено два оптимальных катализатора, приготовленных с использованием нитрата и ацетата родия и прокаленных при 600 °C. Катализатор, приготовленный из ацетата родия, продемонстрировал селективность к парному присоединению в 7 %, в то время как катализатор, приготовленный из нитрата родия, показал селективность в 4,6 %.

3.4. Изучение влияния структуры биметаллических Pd–Au частиц на активность в парном присоединении водорода

Биметаллические частицы представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поскольку их каталитические и физико-химические свойства значительно отличаются от свойств соответствующих монометаллических систем. Зачастую биметаллические катализаторы проявляют улучшенные каталитические свойства, такие как повышенная селективность к определенным продуктам, активность и стабильность, по сравнению с монометаллическими катализаторами [146–149]. Так, в частности, каталитическая система палладий–золото демонстрирует исключительные каталитические свойства в прямом синтезе пероксида водорода из водорода и кислорода, [150] гидрировании углеводородов, [151] получении винилацетата окислительным присоединением уксусной кислоты к этилену [152] и др. Такой феномен улучшенных каталитических свойств биметаллических систем, когда их активность (селективность или стабильность) превышает сумму активностей (селективностей или стабильностей) монометаллических систем в отдельности, называют синергетическим эффектом, а катализаторы, для которых данный эффект наблюдается — синергетическими. Определяющими факторами, влияющими на каталитическую активность таких систем, являются морфология формируемых биметаллических частиц, их размер, а также взаимное распределение металлов в частице. В литературе выделяют два основных типа возможных структур биметаллических частиц: 1) структура ядро–оболочка, в которой ядро из атомов одного металла покрыто оболочкой из атомов другого металла; [153] 2) гомогенные наносплавы, образовавшиеся при взаимном смешивании двух металлов с различной степенью разупорядочения [154,155]. Причины возникновения синергетического эффекта активно обсуждаются и обобщены в последних обзорных работах [156–159]. Так, например, электронным эффектом объясняется повышенная селективность биметаллических катализаторов на основе Pd в селективном гидрировании алкадиенов и алкинов [160]. В работе Шаркана было показано, что биметаллические катализаторы Pd–Zn [161] и Pd–Co [162] практически не производят бутан в реакции гидрирования 1,3–бутадиена и 1–бутена. Электронный эффект в этом случае заключается в уменьшении прочности адсорбции бутена и бутадиена. Данная концепция электронного эффекта основывается на предложенной Сабатье теории, в которой предполагается, что эффективность катализатора зависит от режима адсорбции исходного субстрата на его поверхности — интермедиат реакции должен быть достаточно стабильным, но при этом

адсорбция не должна быть слишком прочной, поскольку интермедиат должен трансформироваться с образованием продуктов [163]. Изменяя электронную структуру металлов на поверхности и, как следствие, теплоту адсорбции реагентов и продуктов, возможно обеспечить оптимальные покрытия поверхности катализатора конкурирующими адсорбированными частицами. Классическими примерами такой конкуренции между адсорбцией реагентов и десорбцией продуктов являются синтез аммиака (конкурирующая адсорбция N_2 и H_2 , десорбция NH_3), а также гидрирование ненасыщенных углеводородов (конкурирующая адсорбция H_2 и углеводородов). Так, для реакции гидрирования этилена на различных металлах скорость реакции максимальна для металлического Rh, для которого теплота адсорбции этилена обеспечивает оптимальное покрытие этилена и водорода [159]. Более того, геометрия биметаллической частицы обычно отличается от геометрии частиц исходных металлов, изменение средней длины связей металл–металл приводит также к электронным эффектам, поскольку перекрытия электронных оболочек также изменяются [164]. Для интерпретации каталитического поведения биметаллических частиц может быть применима концепция «ансамблевого» эффекта. Применительно к биметаллической системе A–B, где A — активный компонент, а B — неактивный компонент, «ансамблевый» эффект заключается в разбавлении атомов A неактивными атомами B на поверхности биметаллической частицы.

Очевидно, что детальное исследование биметаллических катализаторов на основе Pd с контролируемым распределением частиц по размерам, с заданным соотношением Me/Pd (где Me неактивный в рассматриваемой реакции металл) и типом структуры частиц («ядро-оболочка»/сплав) может помочь понять природу активных центров (в том числе центров, ответственных за парное присоединение водорода). Использование модельных катализаторов, в которых металлические частицы нанесены на плоскую подложку, имеет преимущество перед «реальными» катализаторами в характеристике различными физико-химическими методами на каждой стадии приготовления катализаторов, а также после проведения каталитических тестов, поскольку для традиционных катализаторов применение поверхностно-чувствительных методов затруднено из-за низкой поверхностной концентрации активного компонента.

С этой целью, нами было исследовано каталитическое поведение биметаллических Pd–Au частиц, нанесенных на планарный носитель — высокоориентированный пиролитический графит (широко используемый материал в исследованиях РФЭС и СТМ). Так, образцы монометаллических золота и палладия, а также биметаллические образцы с различной структурой (сплав или структура «ядро-оболочка») были детально изучены

методами РФЭ-спектроскопии и СТ-микроскопии на каждом этапе приготовления и протестированы в газофазной реакции гидрирования пропина параводородом [165]. Биметаллические катализаторы, в которых монометаллической матрицей являлся Pd/ВОПГ, обозначали как AuPd/ВОПГ, в образцы, где матрицей служил Au/ВОПГ — PdAu/ВОПГ. Стоит отметить, что полученные катализаторы (независимо от порядка нанесения металлов) устойчивы к воздействию атмосферы, что делает возможным исследование данных образцов методами РФЭС и СТМ даже *ex situ*. Детали приготовления катализаторов представлены в разделе 2.1 Материалы и реактивы.

Образцы Au/ВОПГ, Pd/ВОПГ, PdAu_{сплав}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ были изучены методом сканирующей туннельной микроскопии. На микрофотографиях отчетливо видны мелкие контрастные частицы округлой формы (рисунок 3.9). Анализ изображений СТМ позволяет заключить, что для всех образцов характерно равномерное распределение металлических частиц на поверхности ВОПГ со средним размером частиц в диапазоне 4–7 нм.

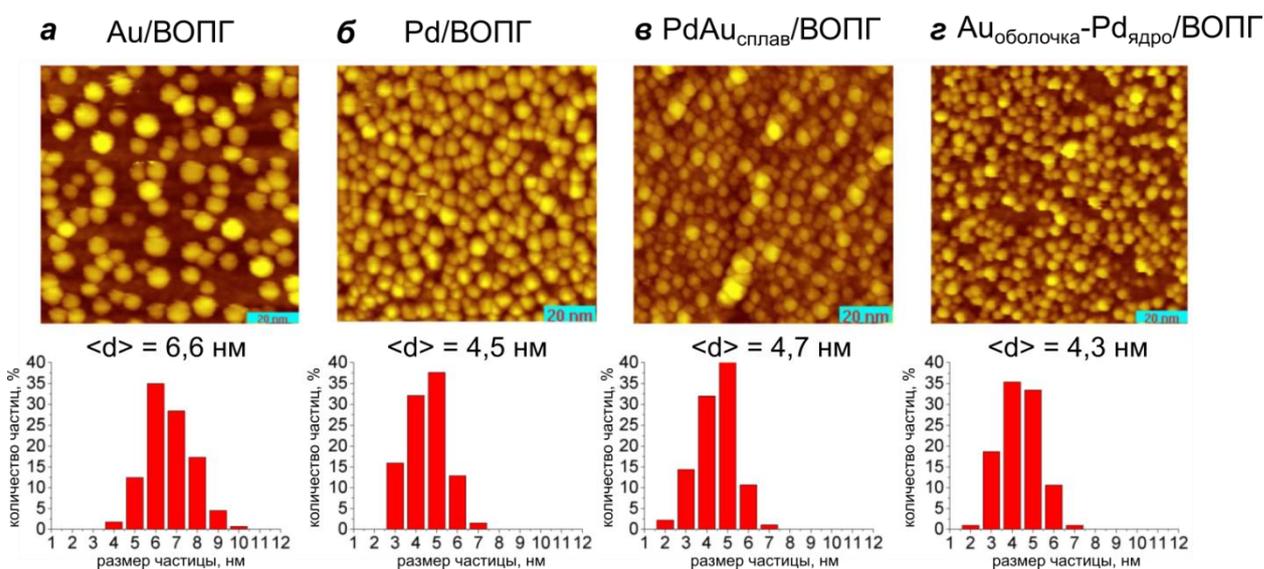


Рисунок 3.9. Изображения СТМ (100×100 нм), гистограммы распределения частиц по размерам и средний размер для катализаторов Au/ВОПГ (а), Pd/ВОПГ (б), PdAu_{сплав}/ВОПГ (в) и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ (г). Параметры сканирования: (а) 0,30 нА, -1500 мВ; (б) 0,46 нА, -1400 мВ; (в) 0,50 нА, -1500 мВ; (г) 0,75 нА, -1500 мВ.

В таблице 3.4 представлены соотношения атомных концентраций элементов на поверхности всех образцов, рассчитанных на основании интегральных интенсивностей РФЭС-линий. РФЭС-измерения проводились на разных стадиях приготовления, а также после проведения каталитических тестов. Сперва были приготовлены четыре монометаллических образца (два образца Pd/ВОПГ и два образца Au/ВОПГ) с различной концентрацией напыленных металлов (в столбце Me¹/ВОПГ таблицы 3.4 указаны

соотношения концентраций напыленных металлов и поверхностного углерода). Два монометаллических образца Au/ВОПГ (Au/C = 0,006) и Pd/ВОПГ (Pd/C = 0,018) были затем использованы в качестве матриц для синтеза биметаллических образцов методом термического вакуумного напыления. Как отмечалось ранее в недавно опубликованной работе, напыление второго металла на матрицу Me/ВОПГ приводит к образованию биметаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» на поверхности ВОПГ [120,166]. Количество нанесенного второго металла варьировали изменением времени напыления так, чтобы для полученных образцов атомное соотношение Pd/Au было схожим (~1,5–1,6, таблица 3.4). Важно отметить, биметаллические образцы имеют разное атомное соотношение Pd/C (и, как следствие, количество нанесенного палладия) — 0,008 и 0,018 для образцов Pd_{оболочка}-Au_{ядро}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ, соответственно. Для получения сплавных частиц на поверхности ВОПГ, образец Pd_{оболочка}-Au_{ядро}/ВОПГ подвергали процедуре высокотемпературного отжига при 400 °С в условиях сверхвысокого вакуума. Уменьшение значения атомного соотношения Pd/Au до 1,2 указывает на перераспределение металлов в процессе отжига и сегрегацию атомов золота на поверхности.

Таблица 3.4. Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности модельных катализаторов Pd/ВОПГ, Au/ВОПГ, PdAu_{сплав}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ, рассчитанных на основании интегральных интенсивностей линий РФЭС.

Образец	Матрица Me ¹ /НОРГ	Нанесение второго металла Me ² (стадия формирования структуры «ядро- оболочка»)		Отжиг при 400 °С (стадия формирования сплава)	После каталитического теста	
		Me ¹ /C	Me ² /C	Pd/Au	Pd/Au	Pd/Au
Au/ВОПГ	Au/C = 0,012	–	–	–	–	–
Pd/ ВОПГ	Pd/C = 0,022	–	–	–	–	–
PdAu _{сплав} / ВОПГ	Au/C = 0,006	Pd/C = 0,008	1,5	1,2	1,5	0,006
Au _{оболочка} - Pd _{ядро} / ВОПГ	Pd/C = 0,018	Au/C = 0,010	1,6	–	1,0	0,007

На рисунке 3.10 показаны разложения на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров регионов Pd3d и Au4f, зарегистрированные для всех образцов. Из рисунка 3.10 видно, что в обоих спектрах Pd3d и Au4f можно выделить два состояния с различными значениями энергии связи. Сигналы в области высоких значений энергий связи фотоэлектронных спектров Pd3d и Au4f (~ 337,2 и 85,0 эВ соответственно),

регистрируемые после нанесения палладия или золота на модифицированную поверхность ВОПГ, ранее были отнесены к моно- или биметаллическим кластерам, локализованным на дефектах поверхности планарного носителя [120,167]. Дефекты на поверхности ВОПГ создавались для стабилизации наносимых частиц металла; травление поверхности ВОПГ производилось бомбардировкой низкоэнергетическими ионами аргона. Эти состояния являются термически устойчивыми.

Основные пики с энергиями связи 335,6 эВ (Pd3d) и 84,2 эВ (Au4f) в спектрах характеризуют палладий и золото в металлическом состоянии — Pd⁰ [120,151,168] и Au⁰ [120,169]. Такие же значения энергий связи были получены для биметаллического образца со структурой «ядро-оболочка», что указывает на отсутствие сплавных частиц на поверхности ВОПГ. Однако для образца PdAu_{сплав}/ВОПГ в спектрах появляются новые состояния, как для палладия, так и для золота, пики которых сдвинуты в сторону меньших энергий связи на 0,4 эВ относительно значений, характерных для металлического палладия и золота.

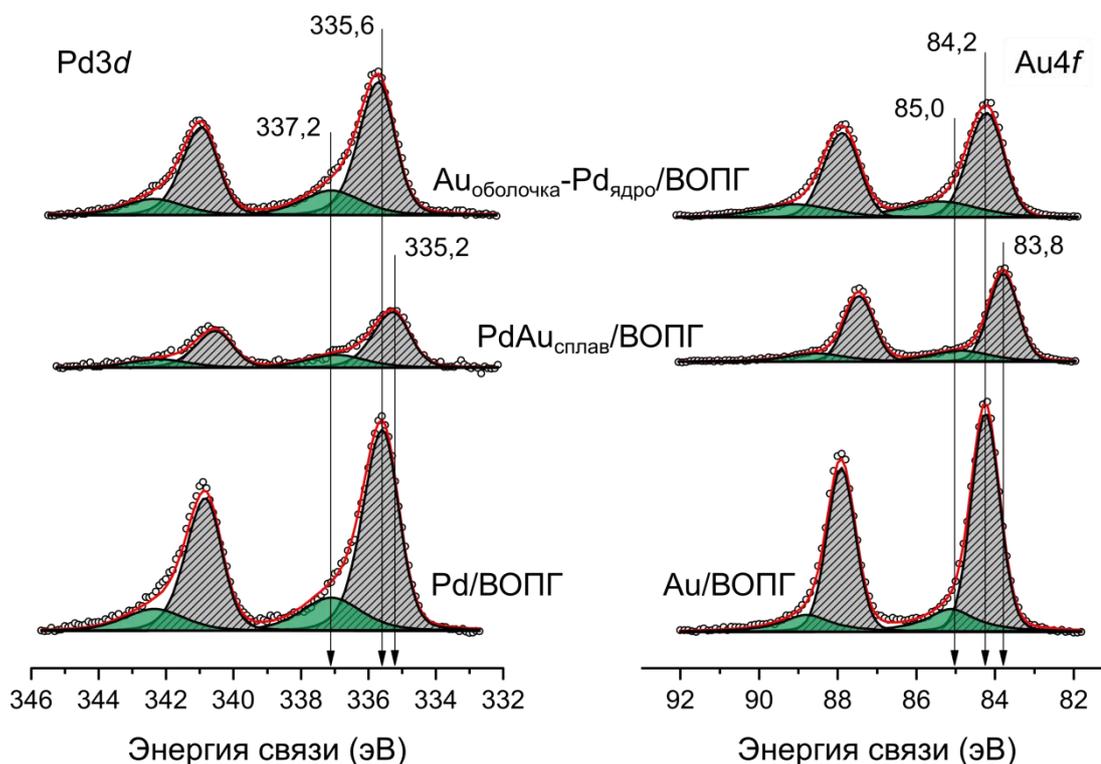


Рисунок 3.10. РФЭ-спектры Pd3d и Au4f модельных катализаторов Pd/ВОПГ, Au/ВОПГ, PdAu_{сплав}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ.

Сдвиг пиков в фотоэлектронных спектрах образцов с нанесенными частицами металла в литературе объясняется различными факторами (не всегда взаимоисключающими) – квантово-размерными эффектами, возможным образованием химической связи, фотоионизацией и др. Однако, спектры РФЭС всех образцов были

записаны в условиях высокого вакуума; в отсутствие контакта образцов с воздухом, изменение химического состава металлических частиц маловероятно. Кроме того, поскольку высокоориентированный пиролитический графит является проводящим, подзарядка поверхности под воздействием рентгеновского излучения исключена. В свою очередь, сдвиг пиков в спектрах РФЭС вследствие размерных эффектов наблюдается для частиц размером меньше 5 нм в сторону больших значений энергии связи, а не наоборот [170]. Таким образом, наблюдаемые сдвиги линий в спектрах вероятнее всего объясняются образованием сплавных металлических частиц. Так, в работе Гудмана и соавторов был обнаружен аналогичный сдвиг линий $Pd3d$ и $Au4f$ в сторону меньших значений энергии связи при нагреве до 800 К пленок Pd–Au, сформированных на поверхности монокристалла Mo(110); авторы связали данное наблюдение с формированием сплава палладий–золото [171]. Таким образом, пик $Pd3d$ со значением энергии связи 335, 2 эВ и пик $Au4f$ со значением энергии связи 83,8 эВ характеризуют атомы палладия и золота в составе сплавных биметаллических частиц Pd–Au. Таким образом, были получены и охарактеризованы два монометаллических образца (Pd/ВОПГ и Au/ВОПГ), а также два биметаллических образца с различной структурой нанесенных частиц — $PdAu_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$ и $Au_{\text{оболочка}}-Pd_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$. Все образцы имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам со средним размером 4–7 нм.

Затем полученные образцы были протестированы в газофазной реакции гидрирования пропина параводородом. Пластинку ВОПГ с нанесенными частицами помещали на дно ампулы ЯМР, нагреваемой до 130 °С. Газовую смесь (пропин : обогащенный *para*-изомером водорода соотношении 1 : 4) подавали на дно ампулы ЯМР и регистрировался спектр ЯМР ^1H смеси продуктов с использованием 45° РЧ импульса (протокол проведения эксперимента PASADENA). Контрольные эксперименты показали отсутствие каталитической активности немодифицированного ВОПГ в рассматриваемой реакции. Все образцы, за исключением монометаллического золотого образца, проявили активность в реакции гидрирования пропина и в спектрах ЯМР ^1H наблюдались умеренные эффекты ИППЯ для единственного продукта реакции, пропилена (рисунок 3.11), при этом сигналы от продукта полного гидрирования, пропана, не наблюдались. Все образцы проявили очень низкую активность в реакции гидрирования пропина — в спектрах ЯМР ^1H , записанных после полной остановки потока газовой смеси и релаксации поляризации к тепловому равновесию, не наблюдались сигналы от продуктов реакции. Наблюдение эффектов ИППЯ для сигналов CH и $\text{CH}_2=$ групп пропилена (сигналы 2a, 2b и 2c на рисунке 3.11) указывает на то, что все образцы с

активным в данной реакции палладием активны в производстве пропилена, однако конверсия настолько мала, что сигналы от пропилена не превышают уровень шума в спектрах ЯМР ^1H в тепловом равновесии. Верхний предел оценки конверсии для палладий-содержащих образцов составляет 1–3 %. Такие низкие уровни конверсии объясняются низким содержанием палладия в модельных планарных катализаторах. Важно отметить тот факт, что активность биметаллического катализатора со структурой «ядро–оболочка» $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}$ указывает на наличие атомов палладия на поверхности сформированных частиц, несмотря на их структуру, поскольку монометаллический золотой катализатор полностью неактивен в тех же экспериментальных условиях. Кроме того, различие интенсивностей поляризованных сигналов 2a и 2b продукта реакции, пропилена, (рисунок 3.11) указывает на то, что гидрирование пропина на этих катализаторах протекает преимущественно по механизму син–присоединения.

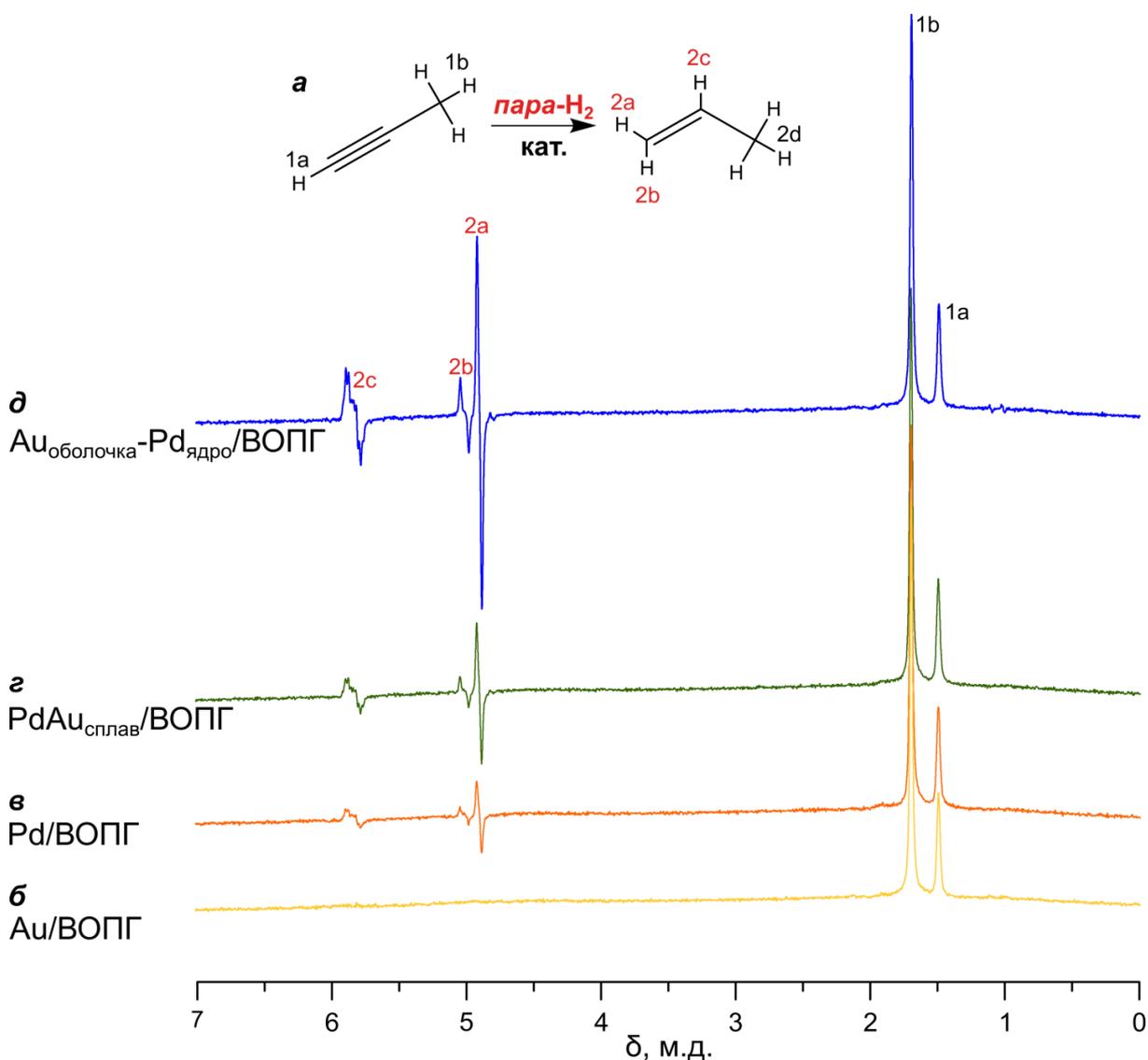


Рисунок 3.11. а) Схема гидрирования пропина на модельных катализаторах. б) – д) Спектры ЯМР ^1H , записанные при гидрировании пропина на образцах Au/VOПГ (б), Pd/VOПГ (в),

$\text{PdAu}_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$ (г) и $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$ (д). Реакция проводилась при температуре 130 °С, скорости потока газовой смеси пропин : $n\text{-H}_2$ (1 : 4) составляла 2,5 мл/с.

Как видно из сравнения спектров ЯМР ^1H (рисунок 3.11), биметаллические образцы ($\text{PdAu}_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$ и $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$) демонстрируют более выраженные эффекты ИППЯ по сравнению с монометаллическим образцом $\text{Pd}/\text{ВОПГ}$ (разница в интенсивностях поляризованных сигналов $\sim 2\text{--}5$ раз). Действительно, структура биметаллических частиц значительно влияет как на общий уровень конверсии, так и на селективность в парном присоединении водорода. Так, в работе Ванга и соавторов [172] $\text{Pd}\text{--}\text{Au}$ катализаторы с различным составом и морфологией частиц были протестированы в реакции гидрирования пропилена и, в противоположность полученным в нашей работе результатам, было показано, что сплавные частицы $\text{Pd}\text{--}\text{Au}$ демонстрируют более высокие эффекты ИППЯ по сравнению с частицами $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}$. Различие в полученных результатах может объясняться тем, что объектами исследования были совершенно разные каталитические системы (наночастицы, нанесенные на склонный к формированию специфичных взаимодействий металл-носитель диоксид титана, против модельных катализаторов, представляющих собой наночастицы, нанесенные на ВОПГ). В целом, более высокая селективность к парному присоединению водорода биметаллических образцов по сравнению с монометаллическим Pd может быть объяснена ансамблевым эффектом. Уменьшение подвижности атомов H , образующихся при хемосорбции водорода на металлическом центре на поверхности катализатора, приводит к сохранению спиновой корреляции между атомами водорода, пришедших из одной молекулы параводорода (необходимое требование для наблюдения эффектов ИППЯ). Ограниченная подвижность атомов водорода достигается за счет разбавления активных в гидрировании атомов палладия на поверхности неактивными атомами золота, то есть за счет разрушения непрерывных ансамблей Pd золотом. Гипотеза о разбавлении атомов палладия атомами золота как основная причина более высокой активности в парном присоединении биметаллических частиц со структурой «ядро–оболочка» $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}$ по сравнению с $\text{PdAu}_{\text{сплав}}$ также подтверждается РФЭС-исследованиями. Из таблицы 3.4 видно, что атомное соотношение Pd/Au после проведения каталитических тестов для образца с частицами $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}$ в 1,5 раза ниже, чем для образца со сплавными частицами $\text{PdAu}_{\text{сплав}}$, что указывает на более сильное разбавление палладия атомами золота в случае $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$.

Данные сканирующей туннельной микроскопии, проведенной после каталитических испытаний, указывают на то, что для всех образцов как средний размер

частиц, так и распределение частиц по размерам в целом, не претерпели изменений во время проведения каталитических тестов. В качестве примера на рисунке 3.12 представлены изображения СТМ для PdAu_{сплав}/ВОПГ образца до и после каталитических тестов. Средний размер частиц оставался неизменным и составлял 4,7 нм. Кроме того, были проведены эксперименты по изучению стабильности образца PdAu_{сплав}/ВОПГ: катализатор выдерживали в потоке реакционной смеси в тех же экспериментальных условиях (130 °С, скорость газового потока составляла 2,5 мл/с) в течение ~ 1 часа. Было обнаружено, что спектр ЯМР ¹Н продуктов реакции не изменился (рисунок П.3, приложение 3); такое поведение катализатора косвенно указывает на неизменность размера и структуры частиц во время длительного эксперимента. Данное наблюдение позволяет утверждать, что модельный биметаллический катализатор PdAu_{сплав}/ВОПГ устойчив к спеканию при воздействии реакционной смеси, а изменения значений соотношений атомных концентраций Pd/Au до и после каталитических испытаний можно отнести к трансформации поверхности под воздействием реакционной смеси. В случае с образцом PdAu_{сплав}/ВОПГ, атомное соотношение Pd/Au после проведения каталитических испытаний возвращается к значению, обнаруженному до стадии отжига (образования сплавных частиц), равному 1,5 (таблица 3.4). Данное наблюдение указывает на сегрегацию атомов палладия на поверхности биметаллических частиц.

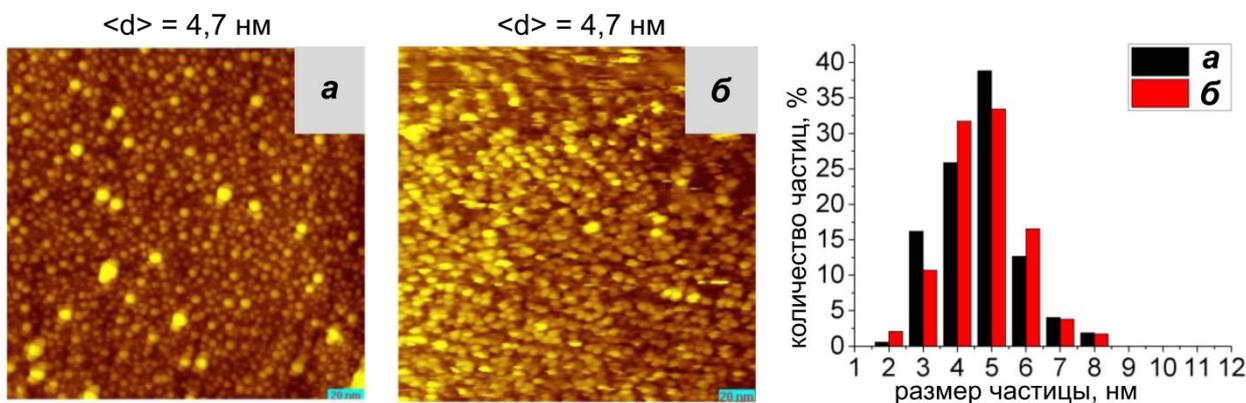


Рисунок 3.12. Слева: изображения СТМ (200 × 200 нм) биметаллического катализатора со сплавными частицами PdAu_{сплав}/ВОПГ а) свежеприготовленного и б) после проведения каталитических тестов. Справа: гистограммы распределения частиц по размерам и средний размер для катализатора PdAu_{сплав}/ВОПГ а) свежеприготовленного и б) после проведения каталитических тестов. Параметры сканирования: (а) 0,30 нА, -1500 мВ; (б) 0,46 нА, -1400 мВ.

Атомные соотношения Pd/Au, рассчитанные по данным РФЭ-спектроскопии, измеренные после каталитических тестов биметаллических катализаторов составляют 1,5 и 1,0 для PdAu_{сплав}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ соответственно (таблица 3.4), тогда как атомные соотношения Pd/C схожи для обоих катализаторов — 0,006 и 0,007

соответственно. Таким образом, биметаллические катализаторы (после всех трансформаций и перераспределений металлов под воздействием реакционной среды) имеют одинаковое количество атомов палладия на поверхности, но в случае катализатора $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$ палладий на поверхности более разбавлен атомами золота по сравнению с $\text{PdAu}_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$. Данное наблюдение позволяет предположить, что различие в активности двух катализаторов определяется наличием на поверхности специфичных активных центров, ответственных за парное присоединение водорода, на поверхности биметаллических частиц со структурой $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}$. Для получения количественной информации о распределении элементов по глубине анализа, РФЭ-спектры биметаллических катализаторов регистрировали на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II/HZB (Берлин, Германия). При использовании синхротронного излучения предоставляется возможность варьировать возбуждающую энергию, а значит, изменять кинетическую энергию эмитированных фотоэлектронов и, следовательно, толщину анализируемого поверхностного слоя (длина свободного пробега электронов зависит линейно от квадратного корня из их кинетической энергии) [126]. Зависимости атомных отношений Pd/Au и Pd/C от глубины анализа, рассчитанные по данным РФЭС для испытанных в реакции $\text{PdAu}_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$ и $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$, представлены на рисунке 3.13. С увеличением глубины анализа атомное соотношение Pd/Au уменьшается для обоих биметаллических образцов. Это означает, что поверхность частиц обогащена атомами палладия для обоих образцов после проведения каталитических тестов. Однако, при самой небольшой глубине анализа (кинетическая энергия фотоэлектронов 300 эВ соответствует глубине анализа 6 Å) атомное соотношение Pd/Au примерно в 6 раз ниже для образца $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$ по сравнению с $\text{PdAu}_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$, что подтверждает гипотезу о более сильном разбавлении атомов палладия атомами золота на поверхности $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}/\text{ВОПГ}$, что объясняет более высокую активность данного катализатора в парном присоединении водорода.

Представленные данные демонстрируют, что исходная структура биметаллических частиц Pd–Au (сплавные частицы или частицы со структурой «ядро-оболочка») сильно влияет на их активность в реакции парного присоединения водорода к пропину. Появление некоторых специфических активных центров Pd необходимо для достижения наилучших каталитических свойств. Применение метода ИППЯ позволяет исследовать синергетические эффекты в реакциях гидрирования на модельных биметаллических катализаторах в зависимости от отношения Pd/Au и структуры частиц.

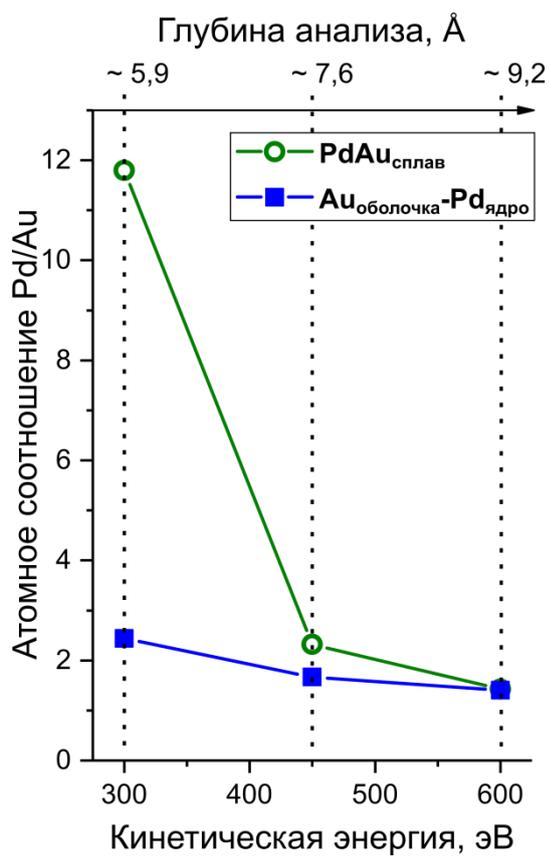


Рисунок 3.13. Зависимость атомных соотношений Pd/Au (слева) и Pd/C (справа), рассчитанных по данным РФЭС для испытанных в реакции образцов PdAu_{сплав}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ, от глубины анализа РФЭС.

3.5. Поиск оптимальной структуры гетерогенного катализатора для индуцированного параводородом усиления сигнала ЯМР

С момента открытия эффекта ИППЯ в гетерогенных каталитических процессах большое внимание уделяется поиску и разработке гетерогенных катализаторов, для которых осуществляется парное присоединение водорода [66,90]. За последние 10 лет возможность наблюдения эффектов ИППЯ была показана для различных монометаллических катализаторов, таких как Rh [5,173], Pt [3,174,175], Pd [176,177], Ir [178], Au [179], Cu [180], а также и для биметаллических систем Pt–Sn [181], Pd–Au [172], Pd–M (где M — Sn, Zn, Ag, Mn, Pb, Au) [112], нанесенных на различные носители, такие как SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, Al–Si стекловолокно [177], хитозан [173] и углеродные нанотрубки [179]. Хотя процент парного присоединения водорода в случае использования гетерогенных нанесенных металлических катализаторов обычно не превышает 1–3 % [90], гиперполяризованные методом ИППЯ газы могут успешно применяться для МРТ визуализации полых пространств [4–6]. Усиление сигнала ЯМР тем интенсивнее, чем больше вклад парного присоединения водорода для определенного катализатора, поэтому поиск гетерогенных катализаторов гидрирования со значительным вкладом парного присоединения водорода является чрезвычайно важной задачей для потенциальных приложений ИППЯ. Одним из многообещающих способов является использование катализаторов с одноатомным распределением активного компонента [179]. Данные катализаторы проявляют себя как металлические центры гомогенных катализаторов [182–184] и, таким образом, от них можно ожидать существенных процентов парного присоединения водорода к субстрату. До настоящего времени, наибольший процент парного присоединения (10,9 %) наблюдался для инкапсулированных в оксиде кремния интерметаллических наночастиц Pt–Sn [181]. Однако, данный катализатор проявил очень низкую активность в реакции гидрирования пропилена; конверсия на уровне 0,5 % не достаточна для приложений МРТ.

Так, нами был исследован катализатор на основе палладия с одноатомным распределением Pd–In/Al₂O₃ [185]. Для приготовления палладиевых катализаторов с изолированными атомами Pd одним из многообещающих подходов является модификация монометаллических катализаторов на основе Pd другим металлом (Ag, Cu, Ga), что приводит к образованию интерметаллических структур [186–188]. Присутствие второго металла в катализаторах на основе Pd приводит к уменьшению размера наночастиц Pd и зачастую предотвращает образование гидроксида палладия (PdH_x) [189]. За счет этого

биметаллические катализаторы проявляют высокую селективность к определенным продуктам, поскольку с гидридом палладия связывают активность палладия в побочных реакциях, таких как изомеризация или полное гидрирование.

Катализатор Pd–In/Al₂O₃ с содержанием Pd и In 1 мас. % был приготовлен пропиткой по влагоемкости, в качестве предшественника использовался ацетатный биядерный комплекс PdIn(CH₃COO)₅ (детали приготовления описаны в разделе 2.1.1 Приготовление катализаторов). В предыдущих работах было показано, что использование данного биядерного комплекса в качестве предшественника, а также последующее высокотемпературное восстановление позволяет получать биметаллические частицы с узким распределением частиц по размерам [117,190,191]. Перед проведением экспериментов ИППЯ, катализатор был охарактеризован различными физико-химическими методами. Данные просвечивающей электронной микроскопии указывают на то, что в процессе приготовления катализатора Pd–In/Al₂O₃ формируются сферические частицы Pd–In со средним размером ~ 3,5 нм (рисунок П.4.1, приложение 4). Дисперсию частиц определяли по хемосорбции монооксида углерода (предполагая, что один атом Pd адсорбирует одну молекулу монооксида углерода). Так, для монометаллического катализатора Pd/Al₂O₃ дисперсность составила 36 %, в то время как для катализатора Pd–In/Al₂O₃ дисперсность снизилась до 5,6 %. Этот факт указывает на прямое влияние добавления In, для которого не характерна хемосорбция СО [191,192]. Состояние Pd и In в приготовленном катализаторе было изучено методом ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. На рисунке 3.14 показано, что после адсорбции СО при комнатной температуре в ИК-спектре катализатора Pd–In/Al₂O₃ наблюдается только одна полоса поглощения СО при 2073 см⁻¹, в то время как для катализатора Pd/Al₂O₃ наблюдаются две полосы поглощения при 2090 см⁻¹ и 2000–1800 см⁻¹. Отсутствие полосы мостиковой формы адсорбции СО в интервале 2000–1800 см⁻¹ [193] в спектре для катализатора Pd–In/Al₂O₃ свидетельствует о том, что на поверхности наночастиц Pd–In присутствуют изолированные атомы палладия, хемосорбирующие СО исключительно в линейной форме, без участия соседних атомов палладия. Отсутствие хемосорбции СО в мостиковой форме может быть следствием увеличения межатомных расстояний Pd–Pd из-за разбавления атомов Pd атомами In на поверхности, аналогично системе Pd–Ga, о которой сообщалось ранее [194].

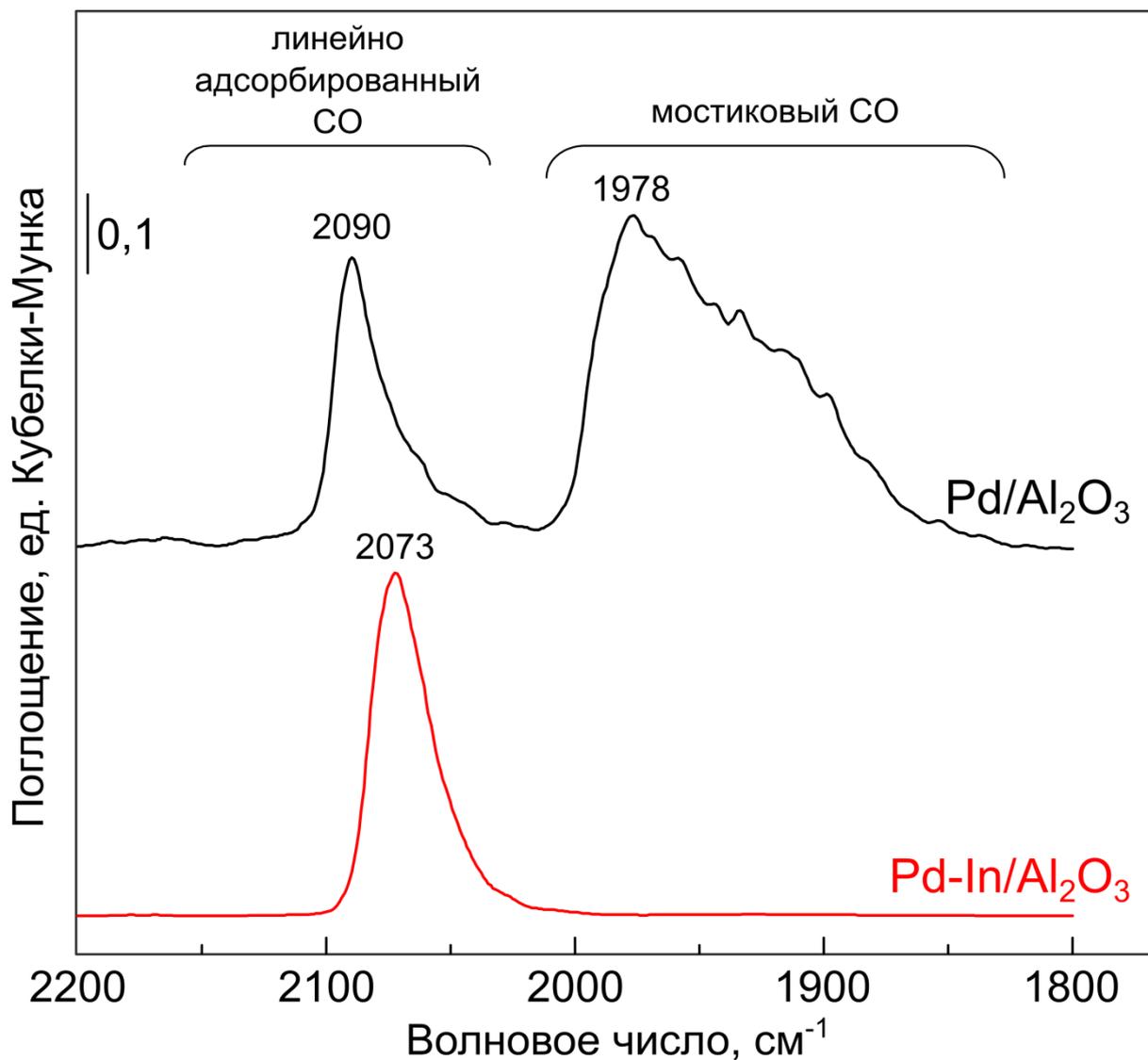


Рисунок 3.14. ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Pd-In/Al₂O₃.

Катализатор Pd-In/Al₂O₃ был протестирован в газофазной реакции гидрирования пропина. Для этого газовую смесь пропина и обогащенного *para*-изомером водорода в соотношении 1 : 4 пропускали через трубчатый реактор с навеской катализатора, а продукты реакции анализировались методом ЯМР. Температура реакции варьировалась от 100 до 500 °С с шагом 100 °С. Рассчитанные значения конверсии и селективности к пропилену представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Значения конверсии (X), селективности к пропилену ($S_{\text{пропилен}}$), усиления сигнала ЯМР ^1H для протонов групп CH (ε_{CH}) и CH_2 ($\varepsilon_{\text{CH}_2}$) пропилена, а также соответствующие проценты парного присоединения водорода (φ), рассчитанные для реакции гидрирования пропина на катализаторе $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$, в зависимости от температуры реакции, скорости потока и времени пролета (TOF, time of flight).

T, °C	Скорость потока, мл/с	TOF, с	X, %	$S_{\text{пропилен}}$, %	ε_{CH}	$\varepsilon_{\text{CH}_2}$	φ_{CH} , %	φ_{CH_2} , %
100	1,3	3,8			4*			
	3,8	1,3			33*			
	5,1	1,0			27*			
200	0,4	11,6	6	94				
	1,3	3,8	4	92	9	4	0,03	0,01
	3,8	1,3	2	85	307	210	0,85	0,58
	5,1	1,0	1	72	592	429	1,64	1,19
300	0,4	11,6	35	96				
	1,3	3,8	17	96	9	5	0,03	0,01
	3,8	1,3	8	95	157	108	0,43	0,30
	5,1	1,0	7	95	214	155	0,59	0,43
400	0,4	11,6	62	98				
	1,3	3,8	42	96	10	6	0,03	0,02
	3,8	1,3	27	94	116	78	0,32	0,22
	5,1	1,0	21	93	202	145	0,56	0,40
500	0,4	11,6	46	46				
	1,3	3,8	33	40	8	4	0,02	0,01
	3,8	1,3	20	39	166	113	0,46	0,31
	5,1	1,0	18	43	219	159	0,61	0,44

* Значения сигнал-шум спектра ЯМР использовались для оценки усиления сигнала

Катализатор $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$ не проявил активности в реакции гидрирования пропина при 100 °C, однако при 200–300 °C активность катализатора увеличилась и была достигнута конверсия 35 % при 300 °C и скорости потока газа 0,4 мл/с. Самые высокие уровни конверсии наблюдались при 400 °C. Примечательно, что катализатор Pd-In сохраняет высокую селективность к образованию пропилена (до 98 %) в широком диапазоне температур (200–400 °C) даже при высокой конверсии пропина (конверсия пропина достигала 62 % при скорости потока 0,4 мл/с и температуре реакции 400 °C). Примечательно, что при 500 °C конверсия резко снизилась до ~ 39 %. Данное поведение катализатора можно объяснить его частичной дезактивацией и/или изменением механизма реакции — в спектрах ЯМР ^1H наблюдалось образование пропандиена, селективность к которому составляла около 60 %.

Высокая селективность по отношению к целевому продукту, пропилену, может быть объяснена тем, что образование интерметаллических частиц Pd-In значительно уменьшает вероятность образования фазы гидроксида палладия (PdH_x). Следует отметить,

что водород, входящий в состав этого гидрида, негативно влияет на выход продуктов частичного гидрирования, поскольку в ходе реакции мигрирует к поверхности палладия и способствует полному гидрированию адсорбированного субстрата, тем самым снижая селективность процесса по целевому алкену [195]. Высокая селективность катализатора в реакции газофазного гидрирования пропина согласуется с результатами работы Маркова и соавторов [191], в которой катализатор Pd–In/Al₂O₃ был исследован методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) водорода и было показано, что в профиле ТПД катализатора Pd–In/Al₂O₃ пик, соответствующий разложению гидрида палладия, отсутствует.

Кроме того, оказалось, что для катализатора Pd–In/Al₂O₃ характерны достаточно высокие уровни парного присоединения водорода. Несмотря на то, что при температуре 100 °С в спектрах ЯМР ¹H в термическом равновесии (спектры, записанные после прерывания газового потока с последующей релаксацией поляризации к тепловому равновесию) не наблюдались сигналы продуктов, в спектрах, записанных при непрерывном газовом потоке, наблюдались антифазные гиперполяризованные сигналы, соответствующие СН– и СН₂= группам пропилена (рисунок П.4.2, приложение 4). При температуре реакции в диапазоне 200–500 °С наблюдались выраженные эффекты ИППЯ, а также сигналы продуктов реакции в термическом равновесии после остановки потока газа. Коэффициент усиления сигнала ЯМР (ϵ) рассчитывали как отношение между интегралом гиперполяризованного сигнала и интегралом соответствующего сигнала в спектре в тепловом равновесии. Долю парного присоединения водорода рассчитывали как отношение наблюдаемого усиления сигнала ЯМР и теоретического усиления сигнала. Понятие теоретического усиления сигнала в методе ИППЯ рассмотрено более детально в разделе 1.3.2. В данных экспериментах теоретическое усиление сигнала для протонов определяется формулой $\epsilon_{ALT} = \frac{4x_p - 1}{3} \frac{2kT}{\gamma \hbar B_0} = \frac{4x_p - 1}{3} \frac{1}{P_{терм}}$ и составляет 36150 в случае эксперимента ALTADENA с детекцией ЯМР в магнитном поле 7,1 Тл и обогащении параводородом до 91 %. Наиболее интенсивные поляризованные сигналы наблюдались при проведении реакции при 400 °С и скорости потока газовой смеси 5,1 мл/с (рисунок 3.15).

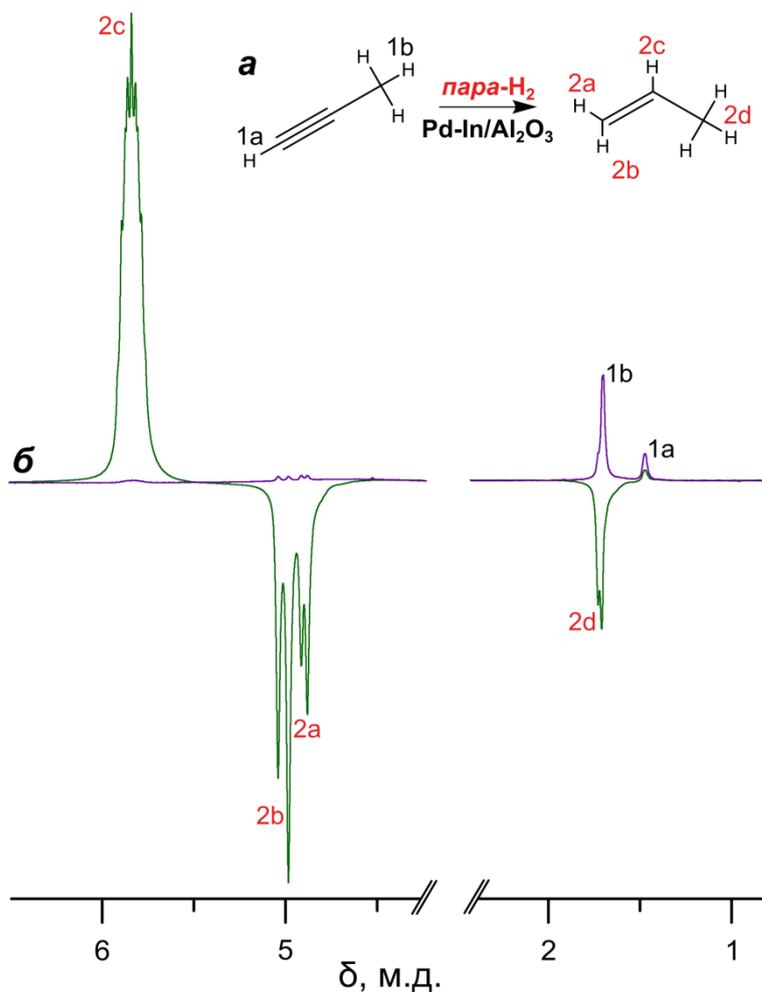


Рисунок 3.15. а) Схема гидрирования пропина на катализаторе Pd–In/Al₂O₃. б) Спектры ЯМР ¹H, записанные при гидрировании пропина на катализаторе Pd–In/Al₂O₃ при скорости потока 5,1 мл/с (зеленая линия) и после полной остановки потока газа (пурпурная линия). Реакция проводилась при температуре 400 °С.

Рассчитанные значения коэффициентов усиления сигнала ЯМР ¹H и процентов парного присоединения водорода представлены в таблице 3.5. Данные значения являются заниженными, поскольку в расчетах не учитываются потери гиперполяризации, вызванные ядерной спиновой релаксацией. Для того, чтобы учесть релаксационные эффекты, потерю гиперполяризации можно представить следующим образом:

$$P \xrightarrow{k} P_{\text{терм}} \quad (3.1)$$

В эксперименте PASADENA образование гиперполяризованного продукта протекает в сильном магнитном поле спектрометра ЯМР, и тогда параметр k характеризует скорость релаксации гиперполяризации к тепловой поляризации в сильном поле спектрометра, то есть параметр k обратно пропорционален времени спин–решеточной релаксации T_1 . В

эксперименте ALTADENA гиперполяризованный продукт изначально образуется в каталитическом реакторе, как правило, находящемся в магнитном поле Земли, а затем переносится в сильное поле спектрометра для детекции спектров ЯМР. Таким образом, за время нахождения в магнитном поле Земли гиперполяризация продукта релаксирует с одной временной постоянной, а в поле ЯМР спектрометра также с временной постоянной T_1 . В первом приближении, константу релаксации в эксперименте ALTADENA можно разложить на два члена и представить в виде: $k = c_1 \frac{1}{T_{HP}} + c_2 \frac{1}{T_1}$ (T_{HP} — время релаксации гиперполяризованного продукта в земном магнитном поле). Как было показано в работе Барского и соавторов [91], решение уравнения 3.1 в предположении о кинетике первого порядка дает следующее выражение для уровня поляризации как функции времени пролета (TOF, time of flight):

$$P = (P_0 - P_{\text{терм}})e^{-k \cdot \text{TOF}} + P_{\text{терм}}, \quad (3.2)$$

где P_0 — начальный уровень поляризации, TOF — время, проведенное молекулой в потоке после образования.

Помимо релаксационных эффектов, потери гиперполяризации в эксперименте ALTADENA связаны с неадиабатичным переносом продуктов. Как было изучено в работе [91], из-за быстрого влета из земного поля в магнитное поле спектрометра ядерная спиновая намагниченность не успевает релаксировать к своему равновесному значению. Чтобы правильно оценить «истинные» (начальные) величины процента парного присоединения водорода, необходимо учитывать влияние неадиабатичности изменения магнитного поля, которое испытывает гиперполяризованный продукт по пути из земного магнитного поля в сильное поле спектрометра ЯМР. Моделирование влияния эффекта неадиабатичного влета продукта на зависимость интенсивности сигнала ЯМР от времени пролета было проведено к.х.н. Д. А. Барским, детали моделирования спиновой динамики представлены в работе [91]. Было найдено, что полученный профиль поляризации как функции времени пролета можно достаточно точно аппроксимировать уравнением $y = 0,3697(1 - e^{-0,62578 \cdot \text{TOF}})$. Затем был произведен учет неадиабатичности влета пропилена в поле спектрометра. Полученные значения поляризации представлены в таблице 3.6. и характеризуют те значения поляризации, которые могли бы наблюдаться для пропилена, если бы процесс его переноса был полностью адиабатическим. Аппроксимация полученных скорректированных значений поляризации уравнением 3.2 позволила найти значение поляризации в отсутствие релаксационных процессов P_0 . Было найдено, что доля парного присоединения водорода при 400 °C составляет 9,3 %. Доля

парного присоединения в 9,3 % — самый высокий процент парного присоединения для гетерогенных каталитических систем, которые, помимо прочего, достаточно активны в гидрировании (конверсия для катализатора Pd–In/Al₂O₃ составила 20 % при 400 °С и скорости потока 5,1 мл/с).

Таблица 3.6. Значения конверсии (X), экспериментально наблюдаемые уровни поляризации для пропилена ($P_{\text{эксп}}$), а также скорректированные с учетом неадиабатичности влета пропилена в поле спектрометра ЯМР (P^*), в зависимости от скорости потока и времени пролета (ТОФ).

Т, °С	Скорость потока, мл/с	ТОФ, с	X , %	$P_{\text{эксп}}$, %	Поправочный коэффициент для учета неадиабатичности	P^* , %
400	1,3	3,8	42	0,029	0,910	0,032
	2,5	2,0	33	0,130	0,712	0,182
	3,8	1,3	27	0,324	0,562	0,576
	5,1	1,0	21	0,564	0,456	1,234

Благодаря значительному усилению сигнала, а также заметной каталитической активности Pd–In/Al₂O₃ в реакции гидрирования пропина параводородом, стала возможна селективная по химическому сдвигу визуализация полого пространства ампулы ЯМР методом магнитно-резонансной микротомографии (рисунок 3.16). При непрерывном потоке поляризованного пропилена в ампулу ЯМР были получены МР-изображения для разных групп пропилена.

Данные результаты демонстрируют преимущества использования гиперполяризованных методом ИППЯ газов для визуализации полых пространств, ведь, как видно из рисунка 3.16, из-за низкой спиновой плотности МР-визуализация газообразного пропилена в тепловом равновесии невозможна в тех же условиях.

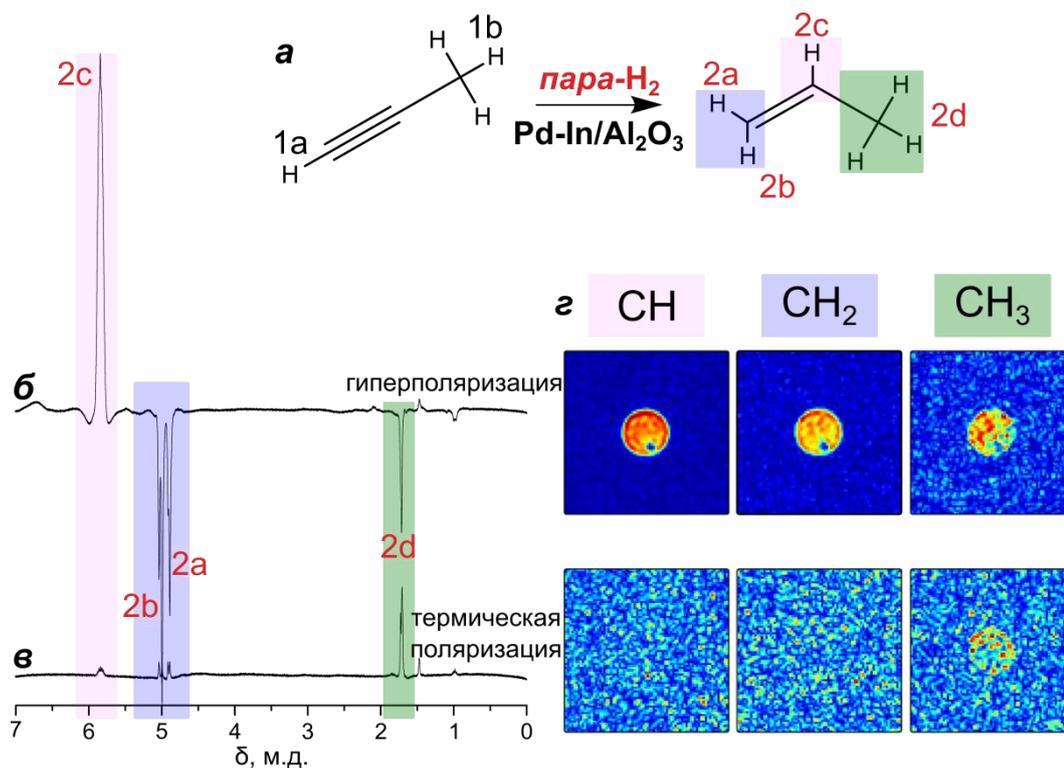


Рисунок 3.16. а) Схема гидрирования пропина на катализаторе Pd–In/Al₂O₃. б)–в) Спектры ЯМР ¹H, записанные при гидрировании пропина на катализаторе Pd–In/Al₂O₃ при скорости потока 8,8 мл/с (б) и после полной остановки потока газа (в). Реакция проводилась при температуре 400 °С. г) МР-изображения 10-мм ампулы ЯМР в плоскости ху, заполненной газообразным равновесным пропиленом (нижняя панель); МР-изображения гиперполяризованного пропилена (верхняя панель) были зарегистрированы при непрерывном потоке газа. Пространственное разрешение для всех изображения составляло 0,8×0,8 мм²/пиксель.

Для того чтобы изучить возможные причины повышенной активности катализатора Pd–In/Al₂O₃ в парном присоединении водорода, а также исследовать влияние процедуры восстановления катализатора на структуру формируемых активных центров и, как следствие, на его активность, было исследовано электронное и химическое состояние поверхности катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *ex situ*. РФЭ-спектры образцов катализатора, восстановленных при различных температурах в диапазоне 100–400 °С, представлены на рисунке 3.17, детали проведения РФЭС-исследования приведены в разделе 2.2.2. На рисунке 3.17 представлены разложения на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров регионов Pd3d и In3d. В обоих спектрах Pd3d и In3d можно выделить два состояния с различными значениями энергии связи. Для свежего катализатора (без процедуры восстановления) в спектре Pd3d наблюдается два пика с энергиями связи 334,9 и 335,9 эВ. Пик с энергией связи 334,9 эВ характеризует палладий в металлическом состоянии — Pd⁰ [196,197].

Согласно литературным данным, пик с большей энергией связи (335,9 эВ) относится к интерметаллическому соединению палладий–индий [198–200]. В спектре $\text{In}3d$ также наблюдается два состояния с энергией связи 443,4 и 445,2 эВ. Пик с энергией связи 445,2 эВ относится к индию в степени окисления 3+ в составе оксида индия In_2O_3 [198–200]. Сигнал в области более низких значений энергии связи может быть связан с наличием интерметаллического соединения Pd_xIn_y на поверхности катализатора. Таким образом, на поверхности восстановленного катализатора $\text{Pd-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ индий и палладий частично присутствуют в виде интерметаллического соединения Pd_xIn_y ; остальная часть палладия присутствует в металлической форме, а остальная часть индия — в форме In_2O_3 , который потенциально может покрывать биметаллические (интерметаллические) частицы. Атомные концентрации активных центров, рассчитанные по данным РФЭС, представлены в таблице 3.7.

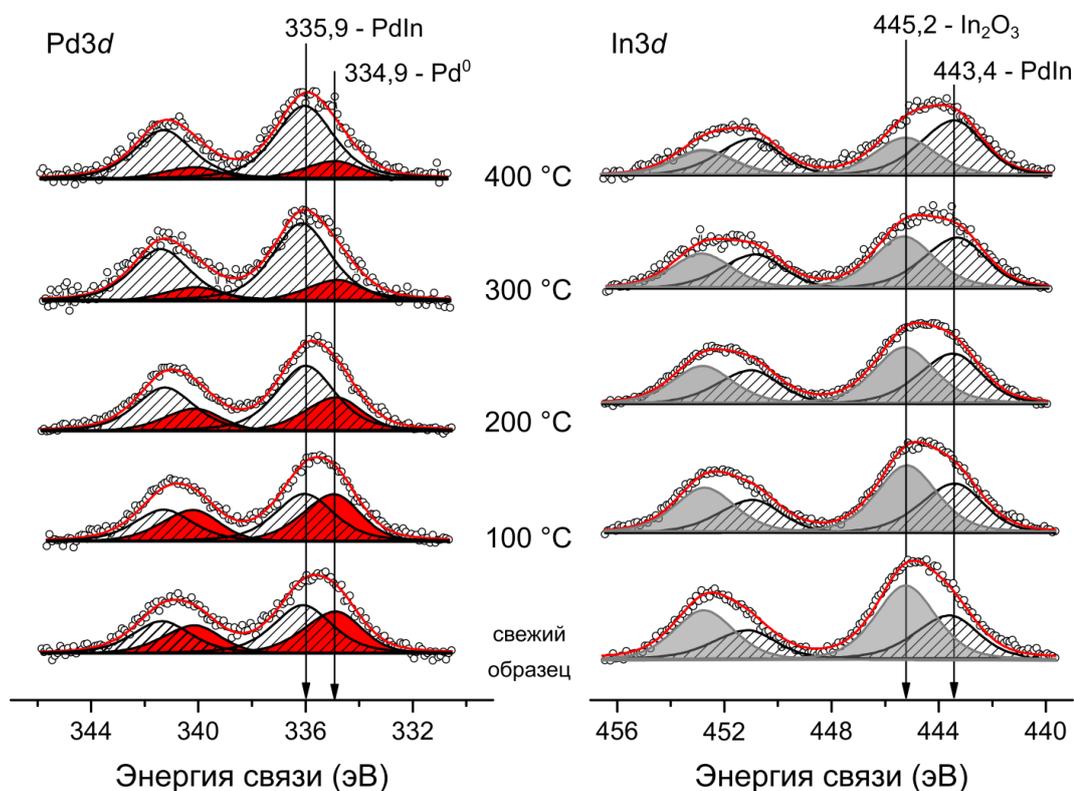


Рисунок 3.17. Спектры РФЭС регионов $\text{Pd}3d$ и $\text{In}3d$ образца $\text{Pd-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$: свежего и восстановленного при различных температурах в диапазоне от 100 до 400 °C с шагом 100 °C.

Таблица 3.7. Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности Pd–In/Al₂O₃, свежего и восстановленного при различных температурах в диапазоне от 100 до 400 °С с шагом 100 °С. Соотношения атомных концентраций рассчитаны на основании интегральных интенсивностей линий РФЭС.

Условия	Pd/In	In/Al	Pd/Al	(In+Pd)/Al	In ^{PdxIny} /In ³⁺	Pd ^{PdxIny} /Pd ⁰	Pd ^{PdxIny} /In ^{PdxIny}
свежий образец	0,45	0,019	0,009	0,028	0,62	1,2	0,63
10 мбар H ₂ , 100 °С	0,47	0,019	0,009	0,028	0,78	1,0	0,55
10 мбар H ₂ , 200 °С	0,53	0,018	0,010	0,027	0,83	2,0	0,77
10 мбар H ₂ , 250 °С	0,57	0,017	0,009	0,026	1,02	2,6	0,81
10 мбар H ₂ , 300 °С	0,56	0,017	0,010	0,027	1,04	3,7	0,87
10 мбар H ₂ , 350 °С	0,57	0,016	0,009	0,025	1,44	4,2	0,77
10 мбар H ₂ , 400 °С	0,57	0,015	0,009	0,024	1,54	4,1	0,75

Атомное отношение Pd/In на поверхности катализатора Pd–In/Al₂O₃ увеличивается с увеличением температуры восстановления до 250 °С, что указывает на перераспределение атомов палладия и индия на поверхности катализатора. Это увеличение можно объяснить образованием интерметаллических участков Pd–In, диффузией восстановленного In в каталитические частицы и/или выходом атомов Pd посредством атомов In на поверхность биметаллических частиц. При более высоких температурах восстановления (> 250 °С) атомное отношение Pd/In на поверхности остается постоянным (0,56–0,57). В то же время протекает формирование интерметаллического соединения Pd–In. Кроме того, атомное отношение In/Al уменьшается с увеличением температуры восстановления, в то время как атомное отношение Pd/Al остается постоянным. Это является прямым доказательством перераспределения атомов индия от поверхности к объему интерметаллических частиц. Нарастание интерметаллического состояния Pd с увеличением температуры восстановления было обнаружено до 300 °С, и дальнейшее повышение температуры восстановления не приводит к изменениям атомного отношения Pd_{интерметаллид}/Pd⁰, в то же время отношение In_{интерметаллид}/In³⁺ постепенно увеличивается с повышением температуры восстановления. Это означает, что для восстановления оксида индия и образования интерметаллических соединений требуется температуры > 300 °С. Таким образом, для

образования интерметаллического соединения Pd–In необходимо восстановление катализатора Pd–In/Al₂O₃, что хорошо согласуется с ранее полученными данными [191].

Выводы

1. Показано, что активность гетерогенного катализатора в парном присоединении водорода к двойной связи 1,3-бутадиена может служить маркером структурных изменений на поверхности катализатора. Установлено, что после высокотемпературного восстановления при 500 °С катализатор Pd/TiO₂ практически не проявляет активности в парном присоединении в отличие от восстановленного при 100 °С образца. Данное каталитическое поведение можно связать с возникновением сильного взаимодействия металл-носитель, заключающегося в образовании состояния Pd^{δ+}, что подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.
2. Установлено, что предварительная обработка нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов (M — Pt, Pd, Rh и Ir) в восстановительной или окислительной средах значительно влияет на их активность в парном присоединении водорода к ненасыщенным углеводородам (пропилен, пропин, 1,3-бутадиен и 1-бутин). Было показано, что восстановленные образцы проявляют более высокую активность. Низкая активность окисленного катализатора Pd/TiO₂ объясняется возникновением частично окисленных частиц Pd^{δ+} на гранях носителя, что подтверждается просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения. Эти изменения в структуре катализатора приводят к значительному снижению его активности в парном присоединении водорода.
3. Изучено влияние способа приготовления родиевых катализаторов, нанесенных на диоксид титана, на их активность в парном присоединении водорода к ненасыщенным углеводородам (пропилен, пропин и 1,3-бутадиен). Показано, что природа предшественника активного компонента, температура прокаливания катализатора, а также природа субстрата значительно влияют на каталитическое поведение. Найдены эффективные катализаторы Rh/TiO₂, приготовленные из нитрата или ацетата родия и прокаленные при 600 °С, позволяющие достичь селективности парного присоединения 5–7 %.
4. Использование параводорода позволяет исследовать синергетические эффекты для модельных биметаллических катализаторов Pd–Au в зависимости от отношения Pd/Au и структуры частиц. Установлено, что структура биметаллических частиц Pd/Au (сплавные частицы или частицы со структурой «ядро-оболочка») оказывает заметное влияние на их активность в реакции парного присоединения водорода к

пропину. Каталитическая активность биметаллических частиц со структурой $\text{Au}_{\text{оболочка}}\text{-Pd}_{\text{ядро}}$ выше в парном присоединении водорода по сравнению с активностью сплавных частиц, что объясняется более существенным разбавлением атомов палладия на поверхности.

5. Показано, что катализатор $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$ проявляет селективность к парному присоединению на уровне 9 %, что является наибольшим значением, достигнутым к настоящему времени в случае гетерогенного газофазного гидрирования. Значительная активность данного катализатора в парном присоединении объясняется одноатомным распределением палладия на поверхности катализатора, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. Благодаря значительному усилению сигнала в совокупности с высокой каталитической активностью катализатора Pd-In получены селективные МРТ изображения по сигналам ЯМР групп CH- , $\text{CH}_2\text{-}$ и CH_3 гиперполяризованного пропилена в полном пространстве модельного объекта с высоким пространственным разрешением.

Список сокращений и условных обозначений

ВОПГ	высокоориентированный пиролитический графит
ИППЯ	индуцированная параводородом поляризация ядер
ИК	инфракрасный
MPT	магнитно-резонансная томография
<i>o</i>-H₂	ортоводород
<i>n</i>-H₂	параводород
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РЧ	радиочастотный
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВМН	сильное взаимодействие металл-носитель
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
СООП	спин-обменная оптическая поляризация
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ALTADENA	протокол реализации эксперимента ИППЯ (от англ. «adiabatic longitudinal transport after dissociation engenders nuclear alignment»)
DNP SENS	метод динамической поляризации ядер, использующийся для усиления сигнала ЯМР твердого тела на поверхности (от англ. «dynamic nuclear polarization surface enhanced NMR spectroscopy»)
PASADENA	протокол реализации эксперимента ИППЯ (от англ. «parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment»)
SABRE	протокол реализации эксперимента ИППЯ (от англ. «signal amplification by reversible exchange»)
SABRE-Relay	протокол реализации эксперимента SABRE
SABRE-SHEATH	протокол реализации эксперимента SABRE в магнитном экране (от англ. «signal amplification by reversible exchange in shield enables alignment transfer to heteronuclei»)
TOF	время пролета (от англ. «time of flight»)
ε	наблюдаемый коэффициент усиления сигнала ЯМР

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. E.V. Pokochueva, D.B. Burueva, L.M. Kovtunova, A.V. Bukhtiyarov, A.Yu. Gladky, K.V. Kovtunov, I.V. Koptyug, V.I. Bukhtiyarov. Mechanistic in situ investigation of heterogeneous hydrogenation over Rh/TiO₂ catalysts: selectivity, pairwise route, catalyst nature // *Faraday Discussions*. — 2020. Опубликована онлайн, <https://dx.doi.org/10.1039/C9FD00138G>
2. A.V. Bukhtiyarov, D.B. Burueva, I.P. Prosvirin, A.Yu. Klyushin, M.A. Panafidin, K.V. Kovtunov, V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptyug. Bimetallic Pd–Au/Highly Oriented Pyrolytic Graphite Catalysts: from Composition to Pairwise Parahydrogen Addition Selectivity // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — № 122. — С. 18588–18595.
3. D.B. Burueva, K.V. Kovtunov, A.V. Bukhtiyarov, D.A. Barskiy, I.P. Prosvirin, I.S. Mashkovsky, G.N. Baeva, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev, I.V. Koptyug. Selective single-site Pd–In hydrogenation catalyst for production of enhanced magnetic resonance signals using parahydrogen // *Chemistry A European Journal*. — 2018. — № 24. — С. 2547–2553.
4. O.G. Salnikov, D.B. Burueva, E.Y. Gerasimov, A.V. Bukhtiyarov, A.K. Khudorozhkov, I.P. Prosvirin, L.M. Kovtunova, D.A. Barskiy, V.I. Bukhtiyarov, K.V. Kovtunov, I.V. Koptyug. The effect of oxidative and reductive treatments of titania-supported metal catalysts on the pairwise hydrogen addition to unsaturated hydrocarbons // *Catalysis Today*. — 2017. — № 283. — С. 82–88.
5. Буруева Д.Б., Сквипин И.В., Живонитко В.В., Сальников О.Г., Романов А.С., Ковтунов К.В., Коптюг И.В. Применение параводорода для механистических исследований гетерогенных каталитических процессов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2017. — № 2. — С. 273–281.
6. K.V. Kovtunov, D.A. Barskiy, O.G. Salnikov, D.B. Burueva, A.K. Khudorozhkov, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, E.Y. Gerasimov, V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptyug. Strong Metal-Support Interactions for Pd Supported on TiO₂ Catalysts in Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *ChemCatChem*. — 2015. — №7. — С. 2581–2584.

Список литературы

1. Bowers C.R. Sensitivity Enhancement Utilizing Parahydrogen // *Encycl. Magn. Reson.* 2007. № 9. С. 750–770.
2. Bowers C.R., Weitekamp D.P. Parahydrogen and Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. № 109. С. 5541–5542.
3. Kovtunov K. V., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I. V. Observation of Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation on Supported Metal Catalysts // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008. № 47. С. 1492–1495.
4. Kovtunov K. V., Truong M.L., Barskiy D.A., Koptyug I. V., Coffey A.M., Waddell K.W., Chekmenev E.Y. Long-Lived Spin States for Low-Field Hyperpolarized Gas MRI // *Chem. - A Eur. J.* 2014. № 20. С. 14629–14632.
5. Kovtunov K. V., Barskiy D.A., Coffey A.M., Truong M.L., Salnikov O.G., Khudorozhkov A.K., Inozemtseva E.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Waddell K.W., Chekmenev E.Y., Koptyug I. V. High-Resolution 3D Proton MRI of Hyperpolarized Gas Enabled by Parahydrogen and Rh/TiO₂ Heterogeneous catalyst // *Chem. - A Eur. J.* WILEY-VCH Verlag, 2014. № 20. С. 11636–11639.
6. Kovtunov K. V., Romanov A.S., Salnikov O.G., Barskiy D.A., Chekmenev E.Y., Koptyug I. V. Gas Phase UTE MRI of Propane and Propene // *Tomography. NIH Public Access*, 2016. № 2. С. 49–55.
7. Schwalbe H. Editorial: New 1.2 GHz NMR Spectrometers— New Horizons? // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. № 56. С. 10252–10253.
8. McClung R.E.D. Spin-Rotation Relaxation Theory // *Encycl. Magn. Reson.* 2007. № 1961. С. 1–5.
9. Hirsch M.L., Kalechofsky N., Belzer A., Rosay M., Kempf J.G. Brute-Force Hyperpolarization for NMR and MRI // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. № 137. С. 8428–8434.
10. Peat D.T., Hirsch M.L., Gadian D.G., Horsewill A.J., Owers-Bradley J.R., Kempf J.G. Low-field thermal mixing in [1-¹³C] pyruvic acid for brute-force hyperpolarization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. № 18. С. 19173–19182.
11. Abragam A., Goldman M. Principles of dynamic nuclear polarisation // *Reports Prog.*

- Phys. 1978. № 41. C. 395–467.
12. Liao W.C., Ghaffari B., Gordon C.P., Xu J., Copéret C. Dynamic Nuclear Polarization Surface Enhanced NMR spectroscopy (DNP SENS): Principles, protocols, and practice // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2018. № 33. C. 63–71.
 13. *NMR techniques in catalysis* / ed. Bell A.T., Pines A. New York: Marcel Dekker, 1994. C.
 14. Hu K.-N., Yu H., Swager T.M., Griffin R.G. Dynamic Nuclear Polarization with Biradicals // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. № 126. C. 10844–10845.
 15. Perras F.A., Wang L.-L., Manzano J.S., Chaudhary U., Opembe N.N., Johnson D.D., Slowing I.I., Pruski M. Optimal sample formulations for DNP SENS: The importance of radical-surface interactions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2018. № 33. C. 9–18.
 16. Kobayashi T., Perras F.A., Slowing I.I., Sadow A.D., Pruski M. Dynamic Nuclear Polarization Solid-State NMR in Heterogeneous Catalysis Research // *ACS Catal.* 2015. № 5. C. 7055–7062.
 17. Conley M.P., Drost R.M., Baffert M., Gajan D., Elsevier C., Franks W.T., Oschkinat H., Veyre L., Zagdoun A., Rossini A., Lelli M., Lesage A., Casano G., Ouari O., Tordo P., Emsley L., Copéret C., Thieuleux C. A well-defined Pd hybrid material for the Z-selective semihydrogenation of alkynes characterized at the molecular level by DNP SENS // *Chem. - A Eur. J.* 2013. № 19. C. 12234–12238.
 18. Lesage A., Lelli M., Gajan D., Caporini M.A., Vitzthum V., Miéville P., Alauzun J., Roussey A., Thieuleux C., Mehdi A., Bodenhausen G., Coperet C., Emsley L. Surface Enhanced NMR Spectroscopy by Dynamic Nuclear Polarization // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. № 132. C. 15459–15461.
 19. Lelli M., Gajan D., Lesage A., Caporini M.A., Vitzthum V., Miéville P., Héroguel F., Rascón F., Roussey A., Thieuleux C., Boualleg M., Veyre L., Bodenhausen G., Coperet C., Emsley L. Fast Characterization of Functionalized Silica Materials by Silicon-29 Surface-Enhanced NMR Spectroscopy Using Dynamic Nuclear Polarization // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. № 133. C. 2104–2107.
 20. Gunther W.R., Michaelis V.K., Caporini M.A., Griffin R.G., Román-Leshkov Y. Dynamic Nuclear Polarization NMR Enables the Analysis of Sn-Beta Zeolite Prepared with Natural Abundance ^{119}Sn Precursors // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. № 136. C. 6219–

- 6222.
21. Wolf P., Valla M., Rossini A.J., Comas-Vives A., Núñez-Zarur F., Malaman B., Lesage A., Emsley L., Copéret C., Hermans I. NMR Signatures of the Active Sites in Sn- β Zeolite // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. № 53. C. 10179–10183.
 22. Rossini A.J., Zagdoun A., Lelli M., Canivet J., Aguado S., Ouari O., Tordo P., Rosay M., Maas W.E., Copéret C., Farrusseng D., Emsley L., Lesage A. Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy of Functionalized Metal–Organic Frameworks // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. № 51. C. 123–127.
 23. Pourpoint F., Thankamony A.S.L., Volkringer C., Loiseau T., Trébosc J., Aussenac F., Carnevale D., Bodenhausen G., Vezin H., Lafon O., Amoureux J.-P. Probing ^{27}Al – ^{13}C proximities in metal–organic frameworks using dynamic nuclear polarization enhanced NMR spectroscopy // *Chem. Commun.* 2014. № 50. C. 933–935.
 24. Johnson R.L., Perras F.A., Kobayashi T., Schwartz T.J., Dumesic J.A., Shanks B.H., Pruski M. Identifying low-coverage surface species on supported noble metal nanoparticle catalysts by DNP-NMR // *Chem. Commun.* 2016. № 52. C. 1859–1862.
 25. Perras F.A., Padmos J.D., Johnson R.L., Wang L.-L., Schwartz T.J., Kobayashi T., Horton J.H., Dumesic J.A., Shanks B.H., Johnson D.D., Pruski M. Characterizing Substrate–Surface Interactions on Alumina-Supported Metal Catalysts by Dynamic Nuclear Polarization-Enhanced Double-Resonance NMR Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. № 139. C. 2702–2709.
 26. Goodson B.M. Advances in magnetic resonance: Nuclear magnetic resonance of laser-polarized noble gases in molecules, materials, and organisms // *J. Magn. Reson.* 2002. № 155. C. 157–216.
 27. Whiting N., Eschmann N.A., Goodson B.M., Barlow M.J. ^{129}Xe -Cs (D1,D2) versus ^{129}Xe -Rb (D1) spin-exchange optical pumping at high xenon densities using high-power laser diode arrays // *Phys. Rev. A.* 2011. № 83. C. 053428.
 28. Hersman F.W., Ruset I.C., Ketel S., Muradian I., Covrig S.D., Distelbrink J., Porter W., Watt D., Ketel J., Brackett J., Hope A., Patz S. Large Production System for Hyperpolarized ^{129}Xe for Human Lung Imaging Studies // *Acad. Radiol.* 2008. № 15. C. 683–692.

29. Nikolaou P., Coffey A.M., Walkup L.L., Gust B.M., Whiting N., Newton H., Muradyan I., Dabaghyan M., Ranta K., Moroz G.D., Rosen M.S., Patz S., Barlow M.J., Chekmenev E.Y., Goodson B.M. XeNA: An automated “open-source” ^{129}Xe hyperpolarizer for clinical use // *Magn. Reson. Imaging*. 2014. № 32. C. 541–550.
30. Salerno M., Altes T.A., Mugler J.P., Nakatsu M., Hatabu H., de Lange E.E. Hyperpolarized noble gas MR imaging of the lung: Potential clinical applications // *Eur. J. Radiol*. 2001. № 40. C. 33–44.
31. Patz S., Muradian I., Hrovat M.I., Ruset I.C., Topulos G., Covrig S.D., Frederick E., Hatabu H., Hersman F.W., Butler J.P. Human Pulmonary Imaging and Spectroscopy with Hyperpolarized ^{129}Xe at 0.2T // *Acad. Radiol*. 2008. № 15. C. 713–727.
32. Kaushik S.S., Cleveland Z.I., Cofer G.P., Metz G., Beaver D., Nouls J., Kraft M., Auffermann W., Wolber J., McAdams H.P., Driehuys B. Diffusion-weighted hyperpolarized ^{129}Xe MRI in healthy volunteers and subjects with chronic obstructive pulmonary disease // *Magn. Reson. Med*. 2011. № 65. C. 1154–1165.
33. Mugler J.P., Altes T.A. Hyperpolarized ^{129}Xe MRI of the human lung // *J. Magn. Reson. Imaging*. 2013. № 37. C. 313–331.
34. Bonardet J.-L., Fraissard J., Gédéon A., Springuel-Huet M.-A. Nuclear magnetic resonance of physisorbed ^{129}Xe used as a probe to investigate porous solids // *Catal. Rev. - Sci. Eng*. 1999. № 41. C. 115–225.
35. Weiland E., Springuel-Huet M.-A., Nossov A., Gédéon A. ^{129}Xe NMR: Review of recent insights into porous materials // *Microporous Mesoporous Mater*. 2016. № 225. C. 41–65.
36. Telkki V.-V., Lounila J., Jokisaari J. Determination of Pore Sizes and Volumes of Porous Materials by ^{129}Xe NMR of Xenon Gas Dissolved in a Medium // *J. Phys. Chem. B*. 2005. № 109. C. 24343–24351.
37. Natterer J., Bargon J. Parahydrogen induced polarization // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc*. 1997. № 31. C. 293–315.
38. Glöggl S., Colell J., Appelt S. Para-hydrogen perspectives in hyperpolarized NMR // *J. Magn. Reson*. 2013. № 235. C. 130–142.
39. Dirac P.A.M., Fowler R.H. On the theory of quantum mechanics // *Proc. R. Soc. London*.

1926. № 112. C. 661–677.
40. Heisenberg W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik // Zeitschrift für Phys. 1926. № 38. C. 411–426.
 41. Heisenberg W. Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik. II // Zeitschrift für Phys. A Hadron. Nucl. 1927. № 41. C. 239–267.
 42. Hund F. Zur Deutung der Molekelspektren. I // Zeitschrift für Phys. 1927. № 40. C. 742–764.
 43. Mecke R. Zur Struktur einer Klasse von Bandenspektra // Zeitschrift für Phys. 1925. № 31. C. 709–712.
 44. Bonhoeffer K.F., Harteck P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff // Naturwissenschaften. 1929. № 17. C. 182–182.
 45. Souers P.C. Hydrogen Properties for Fusion Energy. Berkeley: University of California Press, 1986.
 46. Woolley H.W., Scott R.B., Brickwedde F.G. Compilation of Thermal Properties of Hydrogen in Its Various Isotopic and Ortho-Para Modifications // J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934). 1948. № 41. C. 379–475.
 47. Sandler Y.L. The Adsorption and the Magnetic Ortho–Para Conversion of Hydrogen on Diamagnetic Solids. I. Some Experiments in Surface Paramagnetism // J. Phys. Chem. 1954. № 58. C. 54–57.
 48. White D., Lassetre E.N. Theory of Ortho-Para Hydrogen Separation by Adsorption at Low Temperatures, Isotope Separation // J. Chem. Phys. 1960. № 32. C. 72–84.
 49. Cunningham C.M., Chapin D.S., Johnston H.L. Separation of Orthohydrogen from Parahydrogen and of Paradeuterium from Orthodeuterium by Preferential Adsorption // J. Am. Chem. Soc. Princeton University Press, 2002. № 80. C. 2382–2384.
 50. Pileio G. Relaxation theory of nuclear singlet states in two spin-1/2 systems // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2010. № 56. C. 217–231.
 51. Dennison D.M., Fowler R.H. A note on the specific heat of the hydrogen molecule // Proc. R. Soc. London. 1927. № 115. C. 483–486.

52. Stevanato G., Roy S.S., Hill-Cousins J., Kuprov I., Brown L.J., Brown R.C.D., Pileio G., Levitt M.H. Long-lived nuclear spin states far from magnetic equivalence // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. № 17. C. 5913–5922.
53. Feng B., Coffey A.M., Colon R.D., Chekmenev E.Y., Waddell K.W. A pulsed injection parahydrogen generator and techniques for quantifying enrichment // *J. Magn. Reson. Academic Press*, 2012. № 214. C. 258–262.
54. Wigner E.P. Über die paramagnetische Umwandlung von Para-Orthowasserstoff. III. // Part I: Physical Chemistry. Part II: Solid State Physics. The Collected Works of Eugene Paul Wigner (Part A The Scientific Papers) / ed. Wightman A.S. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997. C. vol A / 4.
55. Evett A.A. Hindered Rotator Model for Adsorbed Hydrogen at Low Temperatures // *J. Chem. Phys.* 1959. № 31. C. 565–566.
56. Jonischkeit T., Woelk K. Hydrogen Induced Polarization–Nuclear-Spin Hyperpolarization in Catalytic Hydrogenations without the Enrichment of Para- or Orthohydrogen // *Adv. Synth. Catal.* 2004. № 346. C. 960–969.
57. Chapovsky P.L., Hermans L.J.F. Nuclear Spin Conversion in Polyatomic Molecules // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1999. № 50. C. 315–345.
58. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O. V, Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Al Derzi A.R., Fábri C., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Lodi L., Mizus I.I. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁶O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2013. № 117. C. 29–58.
59. Красноперов Л.Н., Панфилов В.Н., Струнин В.П., Чаповский П.Л. Разделение орто- и парамодификаций молекул CH₃F методом светоиндуцированного дрейфа // *Письма в ЖЭТФ.* 1984. № 39. C. 122–124.
60. Sun Z.-D., Takagi K., Matsushima F. Separation and Conversion Dynamics of Four Nuclear Spin Isomers of Ethylene // *Science.* 2005. № 310. C. 1938–1941.
61. Bowers C.R., Weitekamp D.P. Transformation of Symmetrization Order to Nuclear-Spin Magnetization by Chemical Reaction and Nuclear Magnetic Resonance // *Phys. Rev. Lett.*

1986. № 57. C. 2645–2648.
62. Koga N., Daniel C., Han J., Fu X.Y., Morokuma K. Potential energy profile of a full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. № 109. C. 3455–3456.
63. Pravica M.G., Weitekamp D.P. Net NMR alignment by adiabatic transport of parahydrogen addition products to high magnetic field // *Chem. Phys. Lett.* 1988. № 145. C. 255–258.
64. Bargon J., Kandels J., Woelk K. NMR Study of Nuclear Spin Polarization during Chemical Reactions with Ortho Hydrogen // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1990. № 29. C. 58–59.
65. Natterer J., Greve T., Bargon J. Orthodeuterium induced polarization // *Chem. Phys. Lett.* 1998. № 293. C. 455–460.
66. Duckett S.B., Blazina D. The study of inorganic systems by NMR spectroscopy in conjunction with parahydrogen-induced polarisation // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 2003. C. 2901–2912.
67. Hasnip S.K., Duckett S.B., Sleigh C.J., Taylor D.R., Barlow G.K., Taylor M.J. New products in an old reaction: isomeric products from H₂ addition to Vaska's complex and its analogues // *Chem. Commun.* 1999. № 0. C. 1717–1718.
68. Chock P.B., Halpern J. Kinetics of the addition of hydrogen, oxygen, and methyl iodide to some square-planar iridium (I) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. № 88. C. 3511–3514.
69. Kating R., Wandelt A., Selke R., Bargon J. Nuclear Singlet/Triplet Mixing during Hydrogenations with Parahydrogen: An in Situ NMR Method To Investigate Catalytic Reaction Mechanisms and Their Kinetics. 2. Homogeneous Hydrogenation of 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalene Using Different Rhodium Catalysts // *J. Phys. Chem.* 1993. № 97. C. 13313–13317.
70. Hübler P., Giernoth R., Kümmerle G., Bargon J. Investigating the Kinetics of Homogeneous Hydrogenation Reactions Using PHIP NMR Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. № 121. C. 5311–5318.
71. Adams R.W., Aguilar J.A., Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P., Duckett S.B.,

- Green G.G.R., Khazal I.G., López-Serrano J., Williamson D.C. Reversible interactions with para-hydrogen enhance NMR sensitivity by polarization transfer // *Science*. 2009. № 323. C. 1708–1711.
72. Rayner P.J., Norcott P., Appleby K.M., Iali W., John R.O., Hart S.J., Whitwood A.C., Duckett S.B. Fine-tuning the efficiency of para-hydrogen-induced hyperpolarization by rational N-heterocyclic carbene design // *Nat. Commun.* 2018. № 9. C. 4251.
73. Cowley M.J., Adams R.W., Atkinson K.D., Cockett M.C.R., Duckett S.B., Green G.G.R., Lohman J.A.B., Kerssebaum R., Kilgour D., Mewis R.E. Iridium N-Heterocyclic Carbene Complexes as Efficient Catalysts for Magnetization Transfer from para-Hydrogen // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. № 133. C. 6134–6137.
74. Rayner P.J., Burns M.J., Olaru A.M., Norcott P., Fekete M., Green G.G.R., Highton L.A.R., Mewis R.E., Duckett S.B. Delivering strong ^1H nuclear hyperpolarization levels and long magnetic lifetimes through signal amplification by reversible exchange // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. № 114. C. E3188–E3194.
75. Theis T., Truong M.L., Coffey A.M., Shchepin R. V., Waddell K.W., Shi F., Goodson B.M., Warren W.S., Chekmenev E.Y. Microtesla SABRE enables 10% nitrogen-15 nuclear Spin polarization // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. № 137. C. 1404–1407.
76. Truong M.L., Theis T., Coffey A.M., Shchepin R. V., Waddell K.W., Shi F., Goodson B.M., Warren W.S., Chekmenev E.Y. ^{15}N Hyperpolarization by Reversible Exchange Using SABRE-SHEATH // *J. Phys. Chem. C*. 2015. № 119. C. 8786–8797.
77. Barskiy D.A., Shchepin R. V., Coffey A.M., Theis T., Warren W.S., Goodson B.M., Chekmenev E.Y. Over 20% ^{15}N Hyperpolarization in Under One Minute for Metronidazole, an Antibiotic and Hypoxia Probe // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. № 138. C. 8080–8083.
78. Barskiy D.A., Knecht S., Yurkovskaya A. V., Ivanov K.L. SABRE: Chemical kinetics and spin dynamics of the formation of hyperpolarization // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2019. № 114–115. C. 33–70.
79. Rayner P.J., Duckett S.B. Signal Amplification by Reversible Exchange (SABRE): From Discovery to Diagnosis // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018. № 57. C. 6742–6753.
80. Iali W., Rayner P.J., Duckett S.B. Using parahydrogen to hyperpolarize amines, amides,

- carboxylic acids, alcohols, phosphates, and carbonates // *Sci. Adv.* 2018. № 4. С. 1–7.
81. Koptuyug I. V., Kovtunov K. V., Burt S.R., Anwar M.S., Hilty C., Han S.-I., Pines A., Sagdeev R.Z. *para*-Hydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. № 129. С. 5580–5586.
82. Bouchard L.-S., Kovtunov K. V., Burt S.R., Anwar M.S., Koptuyug I. V., Sagdeev R.Z., Pines A. *Para*-Hydrogen-Enhanced Hyperpolarized Gas-Phase Magnetic Resonance Imaging // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2007. № 46. С. 4064–4068.
83. Bouchard L.-S., Burt S.R., Anwar M.S., Kovtunov K. V., Koptuyug I. V., Pines A. NMR Imaging of Catalytic Hydrogenation in Microreactors with the Use of *para*-Hydrogen // *Science.* 2008. № 319. С. 442–445.
84. Сковпин И.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук “Разработка и исследование каталитических систем на основе комплексов благородных металлов для получения гиперполяризованных веществ в реакции гидрирования параводородом.” Новосибирск, 2015.
85. Gutmann T., Ratajczyk T., Xu Y., Breitzke H., Grunberg A., Dillenberger S., Bommerich U., Trantzschel T., Bernarding J., Buntkowsky G. Understanding the leaching properties of heterogenized catalysts: A combined solid-state and PHIP NMR study // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2010. № 38. С. 90–96.
86. Horiuti I., Polanyi M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts // *Trans. Faraday Soc.* 1934. № 30. С. 1164–1172.
87. Cremer P.S., Su X., Shen Y.R., Somorjai G.A. Ethylene Hydrogenation on Pt(111) Monitored in Situ at High Pressures Using Sum Frequency Generation // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. № 118. С. 2942–2949.
88. Wasylenko W., Frei H. Direct Observation of Surface Ethyl to Ethane Interconversion upon C₂H₄ Hydrogenation over Pt/Al₂O₃ Catalyst by Time-Resolved FT-IR Spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. № 109. С. 16873–16878.
89. Eichhorn A., Koch A., Bargon J. In situ PHIP NMR - A new tool to investigate hydrogenation mediated by colloidal catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2001. № 174. С. 293–295.
90. Kovtunov K. V., Zhivonitko V. V., Skovpin I. V., Barskiy D.A., Koptuyug I. V.

- Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Catalytic Processes // Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy / ed. Kuhn L.T. Berlin: Springer-Verlag, 2013. № 338. C. 123–180.
91. Barskiy D.A., Salnikov O.G., Kovtunov K. V., Koptuyug I. V. NMR signal enhancement for hyperpolarized fluids continuously generated in hydrogenation reactions with parahydrogen // *J. Phys. Chem. A*. 2015. № 119. C. 996–1006.
 92. Zhou R., Zhao E.W., Cheng W., Neal L.M., Zheng H., Quiñones R.E., Hagelin-Weaver H.E., Bowers C.R. Parahydrogen-Induced Polarization by Pairwise Replacement Catalysis on Pt and Ir Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. № 137. C. 1938–1946.
 93. Kovtunov K. V., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Koptuyug I. V. Parahydrogen-induced polarization (PHIP) in heterogeneous hydrogenation over bulk metals and metal oxides // *Chem. Commun.* 2014. № 50. C. 875–878.
 94. Zhao E.W., Zheng H., Zhou R., Hagelin-Weaver H.E., Bowers C.R. Shaped Ceria Nanocrystals Catalyze Efficient and Selective Para-Hydrogen-Enhanced Polarization // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. № 127. C. 14270–14275.
 95. Balu A.M., Duckett S.B., Luque R. Para-hydrogen induced polarisation effects in liquid phase hydrogenations catalysed by supported metal nanoparticles. // *Dalt. Trans.* 2009. C. 5074–5076.
 96. Glöggl S., Grunfeld A.M., Ertas Y.N., McCormick J., Wagner S., Schleker P.P.M., Bouchard L.-S. A nanoparticle catalyst for heterogeneous phase para-hydrogen-induced polarization in water // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. № 54. C. 2452–2456.
 97. Salnikov O.G., Kovtunov K. V., Koptuyug I. V. Production of Catalyst-Free Hyperpolarised Ethanol Aqueous Solution via Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *Sci. Rep.* 2015. № 5. C. 13930–13936.
 98. Tauster S.J., Fung S.C., Garten R.L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on Titanium Dioxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. № 100. C. 170–175.
 99. Tauster S.J., Fung S.C., Baker R.T.K., Horsley J.A. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts // *Science*. 1981. № 211. C. 1121–1125.
 100. Baker L.R., Kennedy G., Spronsen M. Van, Hervier A., Cai X., Chen S., Wang L.-W.,

- Somorjai G.A. Furfuraldehyde Hydrogenation on Titanium Oxide-Supported Platinum Nanoparticles Studied by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: Acid-Base Catalysis Explains the Molecular Origin of Strong Metal-Support Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. № 134. C. 14208–14216.
101. Weerachawanasak P., Praserttham P., Arai M., Panpranot J. A comparative study of strong metal-support interaction and catalytic behavior of Pd catalysts supported on micron- and nano-sized TiO₂ in liquid-phase selective hydrogenation of phenylacetylene // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. № 279. C. 133–139.
102. Sakellson S., McMillan M., Haller G.L. EXAFS Evidence for Direct Metal-Metal Bonding in Reduced Rhodium/Titania Catalysts // *J. Phys. Chem.* 1986. № 90. C. 1733–1736.
103. Tauster S.J.J. Strong Metal-Support Interactions // *Acc. Chem. Res.* 1987. № 20. C. 389–394.
104. Kovtunov K. V., Truong M.L., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Bukhtiyarov V.I., Coffey A.M., Waddell K.W., Koptyug I. V., Chekmenev E.Y. Propane-d₆ Heterogeneously Hyperpolarized by Parahydrogen // *J. Phys. Chem. C.* 2014. № 118. C. 28234–28243.
105. Burueva D.B., Romanov A.S., Salnikov O.G., Zhivonitko V. V., Chen Y.-W.W., Barskiy D.A., Chekmenev E.Y., Hwang D.W., Kovtunov K. V., Koptyug I. V. Extending the Lifetime of Hyperpolarized Propane Gas through Reversible Dissolution // *J. Phys. Chem. C.* 2017. № 121. C. 4481–4487.
106. Salnikov O.G., Nikolaou P., Ariyasingha N.M., Kovtunov K. V., Koptyug I. V., Chekmenev E.Y. Clinical-Scale Batch-Mode Production of Hyperpolarized Propane Gas for MRI: research-article // *Anal. Chem.* 2019. № 91. C. 4741–4746.
107. Ariyasingha N.M., Joalland B., Younes H.R., Salnikov O.G., Chukanov N. V., Kovtunov K. V., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I. V., Gelovani J.G., Chekmenev E.Y. Parahydrogen-Induced Polarization of Diethyl Ether Anesthetic // *Chem. - A Eur. J.* 2020. C. 1–7.
108. Skovpin I. V., Zhivonitko V. V., Kaptein R., Koptyug I. V. Generating Parahydrogen-Induced Polarization Using Immobilized Iridium Complexes in the Gas-Phase Hydrogenation of Carbon-Carbon Double and Triple Bonds // *Appl. Magn. Reson.* 2013. № 44. C. 289–300.

109. Barskiy D.A., Kovtunov K. V., Gerasimov E.Y., Phipps M.A., Salnikov O.G., Coffey A.M., Kovtunova L.M., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I. V., Chekmenev E.Y. 2D Mapping of NMR Signal Enhancement and Relaxation for Heterogeneously Hyperpolarized Propane Gas // *J. Phys. Chem. C*. 2017. № 121. C. 10038–10046.
110. Kovtunov K. V., Lebedev D., Svyatova A., Pokochueva E. V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I., Müller C.R., Fedorov A., Koptyug I. V. Robust In Situ Magnetic Resonance Imaging of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation with and without Hyperpolarization // *ChemCatChem*. 2019. № 11. C. 969–973.
111. Svyatova A., Kononenko E.S., Kovtunov K. V., Lebedev D., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Müller C.R., Fedorov A., Koptyug I. V. Spatially resolved NMR spectroscopy of heterogeneous gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene with parahydrogen // *Catal. Sci. Technol.* 2020. № 10. C. 99–104.
112. Salnikov O.G., Kovtunov K. V., Barskiy D.A., Khudorozhkov A.K., Inozemtseva E.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I. V. Evaluation of the mechanism of heterogeneous hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds via pairwise hydrogen addition // *ACS Catal.* 2014. № 4. C. 2022–2028.
113. Zhivonitko V. V., Skovpin I. V., Crespo-Quesada M., Kiwi-Minsker L., Koptyug I. V. Acetylene Oligomerization over Pd Nanoparticles with Controlled Shape: A Parahydrogen-Induced Polarization Study // *J. Phys. Chem. C*. 2016. № 120. C. 4945–4953.
114. Salnikov O.G., Burueva D.B., Barskiy D.A., Bukhtiyarova G.A., Kovtunov K. V., Koptyug I. V. A Mechanistic Study of Thiophene Hydrodesulfurization by the Parahydrogen-Induced Polarization Technique // *ChemCatChem*. 2015. № 7. C. 3508–3512.
115. Salnikov O.G., Kovtunova L.M., Skovpin I. V., Bukhtiyarov V.I., Kovtunov K. V., Koptyug I. V. Mechanistic Insight into the Heterogeneous Hydrogenation of Furan Derivatives with the use of Parahydrogen // *ChemCatChem*. 2018. № 10. C. 1178–1183.
116. Drago R.S., Cosmano R., Telsler J. EPR spectra and bonding in the 2:1 base adducts of $\text{Rh}_2(\text{carboxylate})_4^+$ // *Inorg. Chem.* 1984. № 23. C. 3120–3124.
117. Markov P. V., Bragina G.O., Rassolov A. V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Y. Performance of a bimetallic Pd–In

- catalyst in the selective liquid-phase hydrogenation of internal and terminal alkynes // *Mendeleev Commun.* 2016. № 26. С. 494–496.
118. Kozitsyna N.Y., Nefedov S.E., Dobrokhotova Z.B., Ikorskii V.N., Stolyarov I.P., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. The route to heteronuclear nanoclusters from the viewpoint of coordination chemistry // *Nanotechnologies Russ.* 2008. № 3. С. 166–183.
119. Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И. Термическая стабильность биметаллических наночастиц Ag–Au, Cu–Au и Ag–Cu, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит // *Кинетика и Катализ.* 2016. № 57. С. 711–718.
120. Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. XPS/STM study of model bimetallic Pd–Au/HOPG catalysts // *Appl. Surf. Sci.* 2016. № 367. С. 214–221.
121. Moulder J., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., Moulder J., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2nd ed. / ed. Chastain J. Eden Prairie, MN, USA: Perkin-Elmer Corp., 1992.
122. XPSPEAK 4.1 [Электронный ресурс]. URL: <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/> (дата обращения: 02.11.2020).
123. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 1976. № 8. С. 129–137.
124. Bukhtiyarov V.I., Kaichev V. V., Prosvirin I.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a tool for in-situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions // *Top. Catal.* 2005. № 32. С. 3–15.
125. Knop-Gericke A., Kleimenov E., Hävecker M., Blume R., Teschner D., Zafeirotos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V. V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Investigation of Heterogeneous Catalytic Processes* // *Adv. Catal.* 1st ed. 2009. № 52. С. 213–272.
126. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // *Surf. Interf. Anal.* 1994. № 21. С. 165–176.
127. Yeh J.J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry

parameters: $1 \leq Z \leq 103$ // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1985. № 32. С. 1–155.

128. Bergeret G., Gallezot P. Particle size and dispersion measurements // *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / ed. Ertl G. et al. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. С. 738–763.
129. Бурева Д.Б., Сквипин И.В., Живонитко В.В., Сальников О.Г., Романов А.С., Ковтунов К.В., Коптюг И.В. Применение Параводорода Для Механистических Исследований Гетерогенных Каталитических Процессов // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2017. № 2. С. 273–281.
130. Haase A., Frahm J., Matthaei D., Hanicke W., Merboldt K.-D. FLASH Imaging. Rapid NMR Imaging Using Low Flip-Angle Pulses // *J. Magn. Reson.* 1986. № 67. С. 258–266.
131. Kovtunov K. V., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Burueva D.B., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I., Koptug I. V. Strong Metal-Support Interactions for Palladium Supported on TiO₂ Catalysts in the Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *ChemCatChem*. 2015. № 7. С. 2581–2584.
132. Chen M.S., Goodman D.W. The structure of catalytically active gold on titania // *Science*. United States, 2004. № 306. С. 252–255.
133. Akubuiro E.C., Verykios X.E. Effects of dopants on performance of metal crystallites: 2. Further characterization of doped supports and catalysts // *J. Catal.* 1988. № 113. С. 106–119.
134. Juszczyk W., Karpiński Z. Characterization of supported palladium catalysts: II. PdSiO₂ // *J. Catal.* 1989. № 117. С. 519–532.
135. van Deelen T.W., Hernández Mejía C., de Jong K.P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity // *Nat. Catal.* 2019. № 2. С. 955–970.
136. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1999. № 104. С. 55–60.
137. Peuckert M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides // *J. Phys. Chem.* 1985. № 89. С. 2481–2486.

138. Militello M.C., Simko S.J. Elemental Palladium by XPS // Surf. Sci. Spectra. American Vacuum Society, 1994. № 3. C. 387–394.
139. Salnikov O.G., Burueva D.B., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov A. V., Khudorozhkov A.K., Prosvirin I.P., Kovtunova L.M., Barskiy D.A., Bukhtiyarov V.I., Kovtunov K. V., Koptyug I. V. The effect of oxidative and reductive treatments of titania-supported metal catalysts on the pairwise hydrogen addition to unsaturated hydrocarbons // Catal. Today. 2017. № 283. C. 82–88.
140. Pokochueva E. V., Burueva D.B., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov A. V., Gladky A.Y., Kovtunov K. V., Koptyug I. V., Bukhtiyarov V.I. Mechanistic in situ investigation of heterogeneous hydrogenation over Rh/TiO₂ catalysts: selectivity, pairwise route, catalyst nature // Faraday Discuss. 2020. опубликована онлайн, DOI: 10.1039/C9FD00138G
141. Bond G.C. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons. 1st ed. / ed. Twigg M. V., Spencer M.S. New York: Springer, 2005.
142. Reid J.U., Thomson S.J., Webb G. Radiochemical Studies of Chemisorption and Catalysis XII. Studies of the Adsorption of [¹⁴C]Acetylene, [¹⁴C]Ethylene and [¹⁴C]Carbon Monoxide on Silica- and Alumina-Supported Rhodium Catalysts // J. Catal. 1973. № 377. C. 372–377.
143. Duca D., Arena F., Parmaliana A., Deganello G. Hydrogenation of acetylene in ethylene rich feedstocks: Comparison between palladium catalysts supported on pumice and alumina // Appl. Catal. A Gen. 1998. № 172. C. 207–216.
144. Force C., Belzunegui J.P., Sanz J., Martínez-Arias A., Soria J. Influence of precursor salt on metal particle formation in Rh/CeO₂ catalysts // J. Catal. 2001. № 197. C. 192–199.
145. Kusama H., Okabe K., Sayama K., Arakawa H. The effect of rhodium particle size on ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of carbon dioxide over silica supported rhodium catalysts // J. Japan Pet. Inst. 1997. № 40. C. 415–419.
146. Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts // Chem. Rev. 2012. № 112. C. 5780–5817.
147. Mitsudome T., Urayama T., Yamazaki K., Maehara Y., Yamasaki J., Gohara K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes // ACS Catal. 2016. № 6. C. 666–

- 670.
148. Duke A.S., Galhenage R.P., Tenney S.A., Ammal S.C., Heyden A., Sutter P., Chen D.A. In Situ Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Methanol Oxidation on Pt(111) and Pt-Re Alloys // *J. Phys. Chem. C*. 2015. № 119. C. 23082–23093.
 149. Morad M., Nowicka E., Douthwaite M., Iqbal S., Miedziak P., Edwards J.K., Brett G.L., He Q., Morgan D., Alshammari H., Bethell D., Knight D.W., Sankar M., Hutchings G.J. Multifunctional supported bimetallic catalysts for a cascade reaction with hydrogen auto transfer: Synthesis of 4-phenylbutan-2-ones from 4-methoxybenzyl alcohols // *Catal. Sci. Technol.* 2017. № 7. C. 1928–1936.
 150. Pritchard J.C., He Q., Ntainjua E.N., Piccinini M., Edwards J.K., Herzing A.A., Carley A.F., Moulijn J.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. The effect of catalyst preparation method on the performance of supported Au–Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Green Chem.* 2010. № 12. C. 915–921.
 151. Pawelec B., Venezia A.M., La Parola V., Cano-Serrano E., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. AuPd alloy formation in Au-Pd/Al₂O₃ catalysts and its role on aromatics hydrogenation // *Appl. Surf. Sci.* 2005. № 242. C. 380–391.
 152. Chen M., Kumar D., Yi C.-W., Goodman D.W. The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold // *Science*. 2005. № 310. C. 291–293.
 153. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // *Chem. Rev.* 2008. № 108. C. 845–910.
 154. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chem. Rev.* 2012. № 112. C. 2373–2433.
 155. Alayoglu S., Eichhorn B. Rh–Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis of Core–Shell, Alloy, and Monometallic Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. № 130. C. 17479–17486.
 156. Shi J. On the Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts // *Chem. Rev.* 2013. № 113. C. 2139–2181.
 157. Jiang H.-L., Xu Q. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic

- nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2011. № 21. C. 13705–13725.
158. Singh A.K., Xu Q. Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles // *ChemCatChem.* 2013. № 5. C. 652–676.
159. Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: Influence of the co-metal on the catalyst performance // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2001. № 173. C. 117–134.
160. Guzzi L., Schay Z. Role of Bimetallic Catalysts in Catalytic Hydrogenation and Hydrogenolysis // *Catalytic Hydrogenation* / ed. Cervený L.B.T. Elsevier, 1986. № 27. C. 313–335.
161. Sarkany A., Zsoldos Z., Furlong B., Hightower J.W., Guzzi L. Hydrogenation of 1-Butene and 1,3-Butadiene Mixtures over Pd/ZnO Catalysts // *J. Catal.* 1993. № 141. C. 566–582.
162. Sarkany A., Zsoldos Z., Stefler G., Hightower J.W., Guzzi L. Promoter Effect of Pd in Hydrogenation of 1,3-Butadiene over Co-Pd Catalysts // *J. Catal.* 1995. № 157. C. 179–189.
163. Sabatier P. *La Catalyse en Chimie Organique.* Paris: Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1913.
164. Kitchin J.R., Nørskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2004. № 93. C. 156801.
165. Bukhtiyarov A. V., Burueva D.B., Prosvirin I.P., Klyushin A.Y., Panafidin M.A., Kovtunov K. V., Bukhtiyarov V.I., Koptug I. V. Bimetallic Pd-Au/Highly Oriented Pyrolytic Graphite Catalysts: From Composition to Pairwise Parahydrogen Addition Selectivity // *J. Phys. Chem. C.* 2018. № 122. C. 18588–18595.
166. Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Saraev A.A., Kaichev V. V., Bukhtiyarov V.I. Thermal stability of Ag–Au, Cu–Au, and Ag–Cu bimetallic nanoparticles supported on highly oriented pyrolytic graphite // *Kinet. Catal.* 2016. № 57. C. 704–711.
167. Kalinkin A. V., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov A. V., Bukhtiyarov V.I. XPS study of gold oxidation with nitrogen dioxide in model Au/C samples // *Kinet. Catal.* 2015. № 56. C. 796–800.
168. Ouyang L., Da G., Tian P., Chen T., Liang G., Xu J., Han Y.-F. Insight into active sites of

- Pd-Au/TiO₂ catalysts in hydrogen peroxide synthesis directly from H₂ and O₂ // *J. Catal.* 2014. № 311. C. 129–136.
169. Lim D.C., Lopez-Salido I., Dietsche R., Bubek M., Kim Y.D. Oxidation of Au nanoparticles on HOPG using atomic oxygen // *Surf. Sci.* 2006. № 600. C. 507–513.
170. Santra A.K., Goodman D.W. Oxide-supported metal clusters: models for heterogeneous catalysts // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. № 15. C. R31–R62.
171. Yi C.-W., Luo K., Wei T., Goodman D.W. The composition and structure of Pd-Au surfaces // *J. Phys. Chem. B.* 2005. № 109. C. 18535–18540.
172. Wang W., Hu H., Xu J., Wang Q., Qi G., Wang C., Zhao X., Zhou X., Deng F. Tuning Pd-Au Bimetallic Catalysts for Heterogeneous Parahydrogen-Induced Polarization // *J. Phys. Chem. C.* 2018. № 122. C. 1248–1257.
173. Barskiy D.A., Kovtunov K. V., Primo A., Corma A., Kaptein R., Koptyug I. V. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene and 1-Butyne over a Rh/Chitosan Catalyst Investigated by using Parahydrogen-Induced Polarization // *ChemCatChem.* 2012. № 4. C. 2031–2035.
174. Zhivonitko V. V., Kovtunov K. V., Beck I.E., Ayupov A.B., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I. V. Role of Different Active Sites in Heterogeneous Alkene Hydrogenation on Platinum Catalysts Revealed by Means of Parahydrogen-Induced Polarization // *J. Phys. Chem. C.* 2011. № 115. C. 13386–13391.
175. Zhou R., Cheng W., Neal L.M., Zhao E.W., Ludden K., Hagelin-Weaver H.E., Bowers C.R. Parahydrogen enhanced NMR reveals correlations in selective hydrogenation of triple bonds over supported Pt catalyst // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. № 17. C. 26121–26129.
176. Kovtunov K. V., Beck I.E., Zhivonitko V. V., Barskiy D.A., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I. V. Heterogeneous addition of H₂ to double and triple bonds over supported Pd catalysts: a parahydrogen-induced polarization technique study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. № 14. C. 11008–11014.
177. Salnikov O.G., Barskiy D.A., Burueva D.B., Gulyaeva Y.K., Balzhinimaev B.S., Kovtunov K. V., Koptyug I. V. Evaluation of Activation Energies for Pairwise and Non-Pairwise Hydrogen Addition to Propyne Over Pd/Aluminosilicate Fiberglass Catalyst by Parahydrogen-Induced Polarization (PHIP) // *Appl. Magn. Reson.* 2014. № 45. C. 1051–

- 1061.
178. Zhao E.W., Zheng H., Ludden K., Xin Y., Hagelin-Weaver H.E., Bowers C.R. Strong Metal–Support Interactions Enhance the Pairwise Selectivity of Parahydrogen Addition over Ir/TiO₂ // ACS Catal. 2016. № 6. C. 974–978.
179. Corma A., Salnikov O.G., Barskiy D.A., Kovtunov K. V., Koptyug I. V. Single-Atom Gold Catalysis in the Context of Developments in Parahydrogen-Induced Polarization // Chem. - A Eur. J. 2015. № 21. C. 7012–7015.
180. Salnikov O.G., Liu H.J., Fedorov A., Burueva D.B., Kovtunov K. V., Copéret C., Koptyug I. V. Pairwise hydrogen addition in the selective semihydrogenation of alkynes on silica-supported Cu catalysts // Chem. Sci. 2017. № 8. C. 2426–2430.
181. Zhao E.W., Maligal-Ganesh R., Xiao C., Goh T.-W.W., Qi Z., Pei Y., Hagelin-Weaver H.E., Huang W., Bowers C.R. Silica-Encapsulated Pt-Sn Intermetallic Nanoparticles: A Robust Catalytic Platform for Parahydrogen-Induced Polarization of Gases and Liquids // Angew. Chemie - Int. Ed. 2017. № 56. C. 3925–3929.
182. Zhang S., Nguyen L., Liang J.-X., Shan J., Liu J., Frenkel A.I., Patlolla A., Huang W., Li J., Tao F. Catalysis on singly dispersed bimetallic sites // Nat. Commun. 2015. № 6. C. 7938.
183. Han B., Lang R., Qiao B., Wang A., Zhang T. Highlights of the major progress in single-atom catalysis in 2015 and 2016 // Chinese J. Catal. 2017. № 38. C. 1498–1507.
184. Yang X.-F.F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis // Acc. Chem. Res. 2013. № 46. C. 1740–1748.
185. Burueva D.B., Kovtunov K. V., Bukhtiyarov A. V., Barskiy D.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y., Koptyug I. V. Selective single-site Pd-In hydrogenation catalyst for production of enhanced magnetic resonance signals using parahydrogen // Chem. - A Eur. J. 2018. № 24. C. 2547–2553.
186. Chen B., Dingerdissen U., Krauter J.G.E., Lansink Rotgerink H.G.J., Möbus K., Ostgard D.J., Panster P., Riermeier T.H., Seebald S., Tacke T., Trauthwein H. New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals // Appl. Catal. A Gen. 2005. № 280. C. 17–46.
187. Kyriakou G., Boucher M.B., Jewell A.D., Lewis E.A., Lawton T.J., Baber A.E., Tierney

- H.L., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations // *Science*. 2012. № 335. C. 1209–1212.
188. Armbrüster M., Schlögl R., Grin Y. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis - a quickly developing field // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. № 15. C. 034803.
189. Osswald J., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Armbrüster M., Girgsdies F., Kovnir K., Ressler T., Grin Y., Schlögl R. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions // *J. Catal.* 2008. № 258. C. 210–218.
190. Markov P. V., Bragina G.O., Rassolov A. V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Murzin V.Y., Zubavichus Y. V., Stakheev A.Y. Pd–Cu catalyst prepared from heterobimetallic $\text{PdCu}_2(\text{OAc})_6$: an XRD-EXAFS study and activity/selectivity in the liquid-phase hydrogenation of a $\text{C}\equiv\text{C}$ bond // *Mendeleev Commun.* 2016. № 26. C. 502–504.
191. Markov P. V., Bragina G.O., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Mashkovskii I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Y. Supported Catalysts Based on Pd–In Nanoparticles for the Liquid-Phase Hydrogenation of Terminal and Internal Alkynes: 1. Formation and Structure // *Kinet. Catal.* 2016. № 57. C. 617–624.
192. Wu Z., Wegener E.C., Tseng H.-T., Gallagher J.R., Harris J.W., Diaz R.E., Ren Y., Ribeiro F.H., Miller J.T. Structure and reactivity of Pt–In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective catalysts for ethane dehydrogenation // *Catal. Sci. Technol.* 2016. № 6. C. 6965–6976.
193. Davydov A. Study of Cation States by DRES and FTIR Spectroscopies of the Probe Molecules // *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. John Wiley and Sons, 2003. C. 181–275.
194. Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., Venkov T. V., Jentoft F.C., Knop-Gericke A., Grin Y., Schlögl R. A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007. № 8. C. 420–427.
195. Armbrüster M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A., Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Revay Z., Rosenthal D., Rupprechter G., Sautet P., Schlögl R., Shao L., Szentmiklosi L., Teschner D., Torres D., Wagner R., Widmer R., Wowsnick G., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A.,

- Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Røqvist Z., Rosenthal D., Rupprechter G., Sautet P., Schlögl R., Shao L. How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry // *ChemCatChem*. 2012. № 4. C. 1048–1063.
196. Ju W., Favaro M., Durante C., Perini L., Agnoli S., Schneider O., Stimming U., Granozzi G. Pd Nanoparticles deposited on nitrogen-doped HOPG: New Insights into the Pd-catalyzed Oxygen Reduction Reaction // *Electrochim. Acta*. 2014. № 141. C. 89–101.
197. Khudorozhkov A.K., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Propane Oxidation Over Pd/Al₂O₃: Kinetic and In Situ XPS Study // *Top. Catal.* 2017. № 60. C. 190–197.
198. Witońska I.A., Walock M.J., Dziugan P., Karski S., Stanishevsky A. V. The structure of Pd-M supported catalysts used in the hydrogen transfer reactions (M = In, Bi and Te) // *Appl. Surf. Sci.* 2013. № 273. C. 330–342.
199. Rameshan C., Lorenz H., Mayr L., Penner S., Zemlyanov D., Arrigo R., Haevecker M., Blume R., Knop-Gericke A., Schlögl R., Klötzer B. CO₂-selective methanol steam reforming on In-doped Pd studied by in situ X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* 2012. № 295. C. 186–194.
200. Marchesini F.A., Irusta S., Querini C., Miró E. Spectroscopic and catalytic characterization of Pd-In and Pt-In supported on Al₂O₃ and SiO₂, active catalysts for nitrate hydrogenation // *Appl. Catal. A Gen.* 2008. № 348. C. 60–70.

Приложение 1

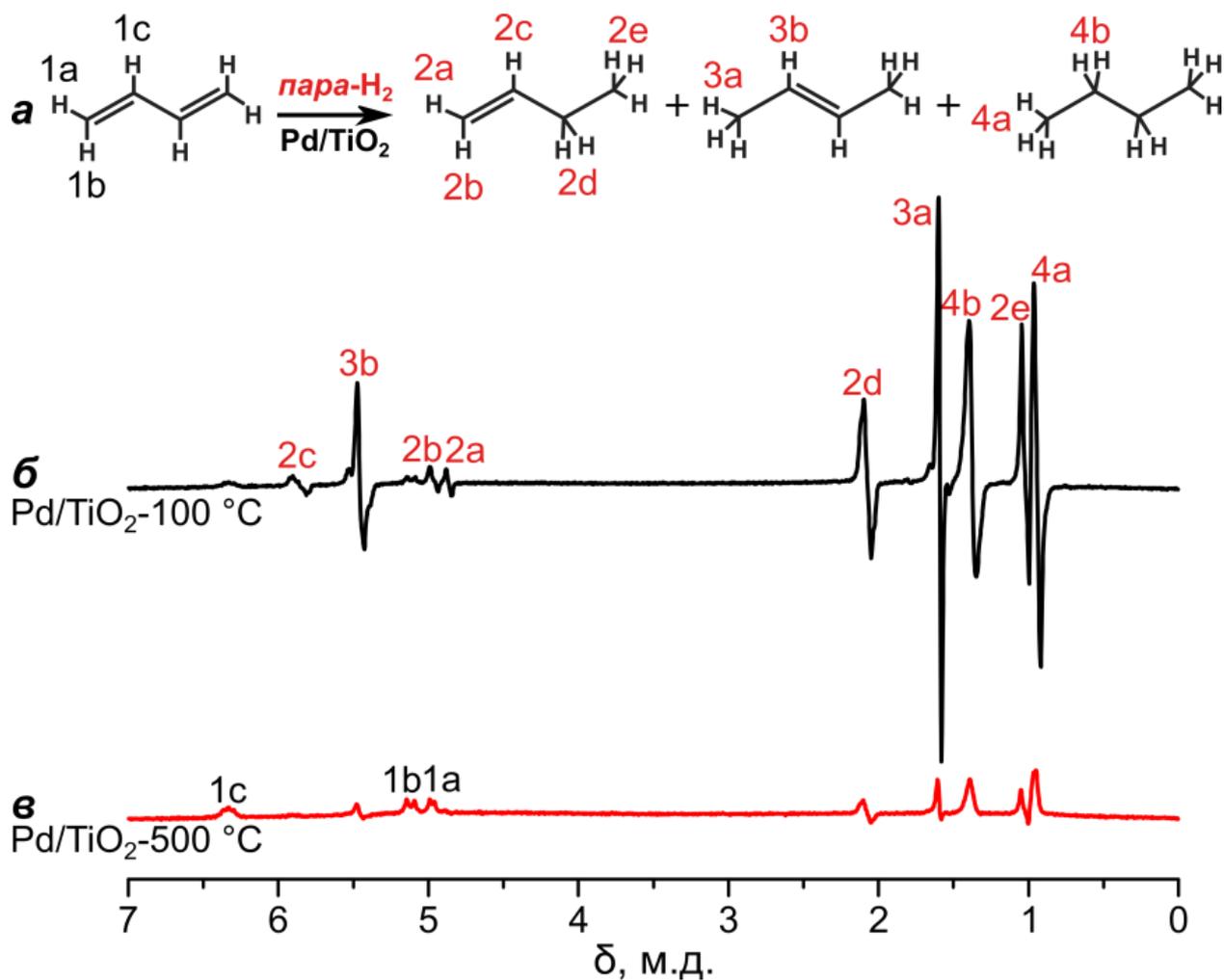


Рисунок П.1.1. а) Схема гидрирования бутадиена на катализаторе Pd/TiO₂. б) – в) Спектры ЯМР ¹H, записанные при гидрировании бутадиена на катализаторе Pd/TiO₂ (средний размер частиц составляет 9,4 нм), восстановленном при различных температурах — 100 (б) и 500 °С (в). Реакция проводилась при температуре реакции 100 °С и скорости потока газовой смеси 6,7 мл/с.

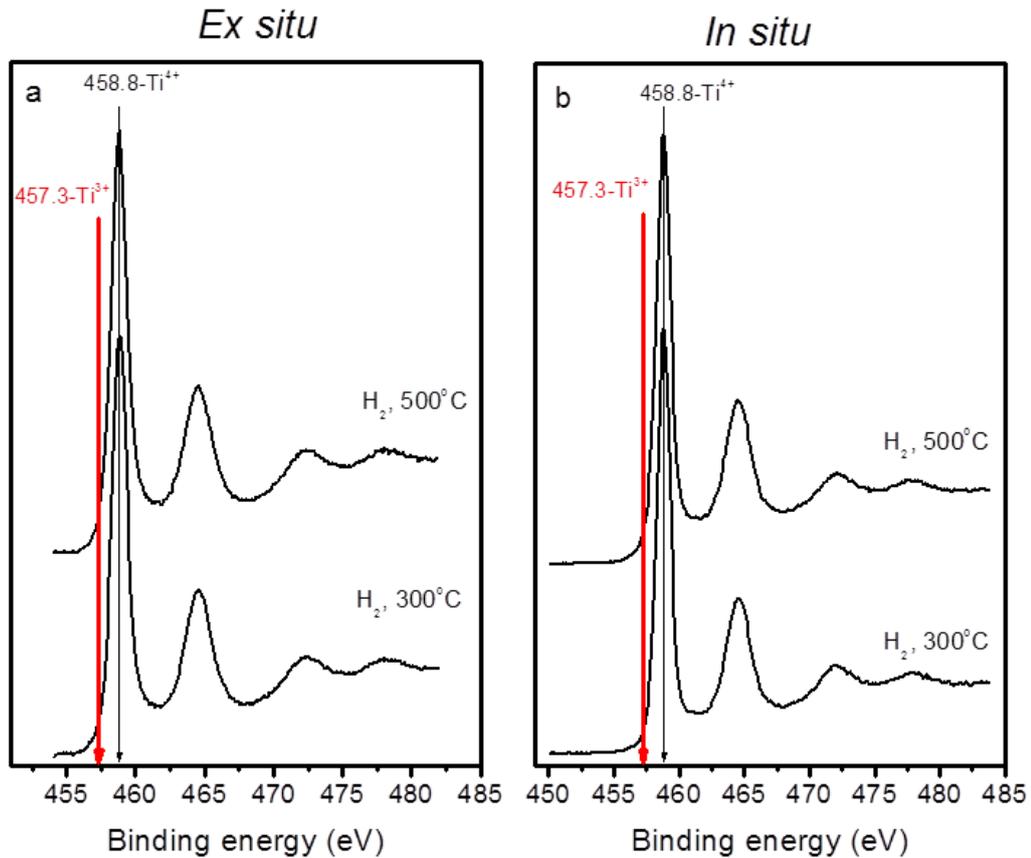


Рисунок П.1.2. Спектры РФЭС региона $Ti2p$ катализаторов Pd/TiO_2 , полученные во время проведения *ex situ* (спектры слева) и *in situ* (спектры справа) экспериментов в зависимости от предварительной обработки.

Линия Ti^{3+} в фотоэлектронном спектре

Хорошо известно, что для эффекта СВМН характерно частичное восстановление Ti^{4+} в диоксиде титана с образованием состояния Ti^{3+} . Однако, несмотря на появление линии $Pd^{\delta+}$ в фотоэлектронном спектре региона $Pd3d$ в случае катализатора Pd/TiO_2 , восстановленного при 500 °С, фотоэлектронные спектры региона $Ti2p$ не отличаются для катализатора, восстановленного при 300 и 500 °С (рисунок П.1.2). Низкая концентрация активного компонента (2 мас. % палладия) и, следовательно, незначительный вклад состояния Ti^{3+} в общую интенсивность фотоэлектронного спектра региона $Ti2p$ приводят к невозможности наблюдения характеристической линии Ti^{3+} в фотоэлектронном спектре региона $Ti2p$. Прежде всего, следует отметить, что глубина анализа в данных экспериментах составляла порядка 3,3 нм. Следовательно, глубина анализа РФЭС (как *ex situ*, так и *in situ*) не превышала диаметра нанесенных частиц Pd (по данным ПЭМ

средний размер частиц составляет $\sim 5,5$ нм). Расчет глубины анализа РФЭС основан на значениях длин свободного пробега (λ) и кинетических энергий $Ti2p$ и $Pd3d$ фотоэлектронов в частице палладия (см. таблицу П.1). Расчеты показали, что вклад слоев, расположенных глубже 3λ , составляет менее 1 % в интенсивности пиков $Ti2p$ и $Pd3d$. Поэтому максимальная глубина анализа была принята равной 3λ . Даже для *ex situ* измерений, выполненных на SPECS, где глубина анализа больше из-за более высокой кинетической энергии фотоэлектронов, максимальная глубина анализа составляет $3 \times 14,24 = 32,72 \text{ \AA} \sim 3,3$ нм. Таким образом, атомы Ti , расположенные под частицами Pd , не могут быть обнаружены. Поэтому большую часть интенсивности линии $Pd^{\delta+}$ в фотоэлектронном спектре региона $Pd3d$ можно отнести Pd , расположенному на границе раздела между частицами Pd и носителем.

Таблица П.1. Значения длин свободного пробега и кинетических энергий $Ti2p$ и $Pd3d$ фотоэлектронов в частице палладия.

Остовный уровень	Эксперимент <i>ex situ</i>		Эксперимент <i>in situ</i>	
	Кинетическая энергия фотоэлектронов, эВ	λ , \AA	Кинетическая энергия фотоэлектронов, эВ	λ , \AA
$Ti2p$	1028	14,24	600	9,7
$Pd3d$	1151	15,49	600	9,7

Оценка вклада состояния Ti^{3+} в фотоэлектронных спектрах региона $Ti2p$

Атомное отношение между $Pd^{\delta+}$ и Ti^{3+} , рассчитанное из данных анализа РФЭС, должно составлять 1. Основываясь на данном предположении, предполагаемый вклад интенсивности линии Ti^{3+} в фотоэлектронный спектр региона $Ti2p$ был рассчитан исходя из интенсивности линии $Pd^{\delta+}$ в регионе $Pd3d$.

Для расчета атомного отношения из данных анализа РФЭС использовалось уравнение, описанное в работе [1]:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \frac{\sigma_B \lambda_B y_B T_B}{\sigma_A \lambda_A y_A T_A}, \quad (1)$$

где I_A и I_B — интенсивности линий А и В в фотоэлектронном спектре, а σ — сечение ионизации наблюдаемой фотоэлектронной линии в соответствии с остовным уровнем и энергией фотона $h\nu$; λ — длина свободного пробега, T — функция пропускания спектрометра и y — эффективность выхода фотоэлектронов. Если пики РФЭС облагают

схожими энергиями связи, то $\lambda_A \approx \lambda_B$, $T_A \approx T_B$ и $y_A \approx y_B$. Тогда выражение (1) для атомного отношения можно представить в виде:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \frac{\sigma_B}{\sigma_A}. \quad (2)$$

Считая, что $\frac{n_{Ti^{3+}}}{n_{Pd\delta^+}} = 1$, то интенсивность линии Ti^{3+} можно рассчитать по следующей формуле:

$$I_{Ti^{3+}} = \frac{I_{Pd\delta^+} \times \sigma_{Ti^{3+}}}{\sigma_{Pd\delta^+}}. \quad (3)$$

Данные, полученные в эксперименте *ex situ*, были скорректированы с учетом соответствующих коэффициентов сечения ионизации, взятых из работы [2]. Используя эти данные, можно рассчитать вклад Ti^{3+} в общую интенсивность спектра региона $Ti2p$. В наших экспериментах данный вклад составил $\sim 0,6\%$.

В случае использования синхротронного излучения (эксперимент *in situ*) процедура расчета несколько затруднена. Для количественного анализа все фотоэлектронные спектры были измерены при различных энергиях возбуждения, чтобы обеспечить одинаковую кинетическую энергию 600 эВ. Регионы спектров $Pd3d$ и $Ti2p$ корректировались с использованием данных сечения ионизации, взятых из работы [3]. Расчетный вклад линии Ti^{3+} в общую интенсивность линий $Ti2p$ оценивается как 0,25 %. Исходя из расчетов, представленных выше, можно сделать вывод, что Ti^{3+} состояние не может быть обнаружено с помощью РФЭС ввиду недостаточной чувствительности.

Список литературы:

1. Practical Surface Analysis, 2nd edn., vol I, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Edited by Briggs D.& Seah M. P., John Wiley, New York, 1990.
2. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1976. № 8. С. 129–137.
3. Yeh J.J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ // At. Data Nucl. Data Tables. 1985. № 32. С. 1–155.

Приложение 2

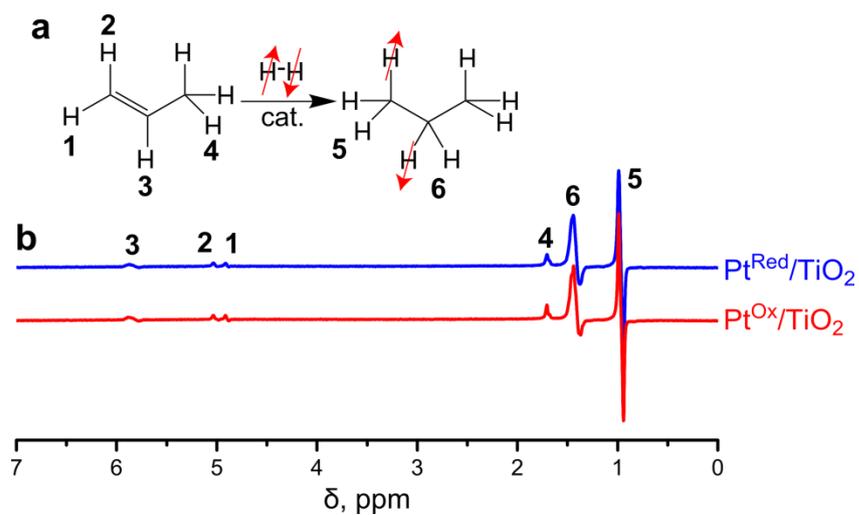


Рисунок П.2. а) Схема гидрирования пропилена; б) спектры ЯМР ^1H , записанные при гидрировании пропилена параводородом на катализаторах $\text{Pt}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$ (синий спектр) и $\text{Pt}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$ (красный спектр). Реакция проводилась при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости потока газовой смеси $4,1\text{ мл/с}$.

Приложение 3

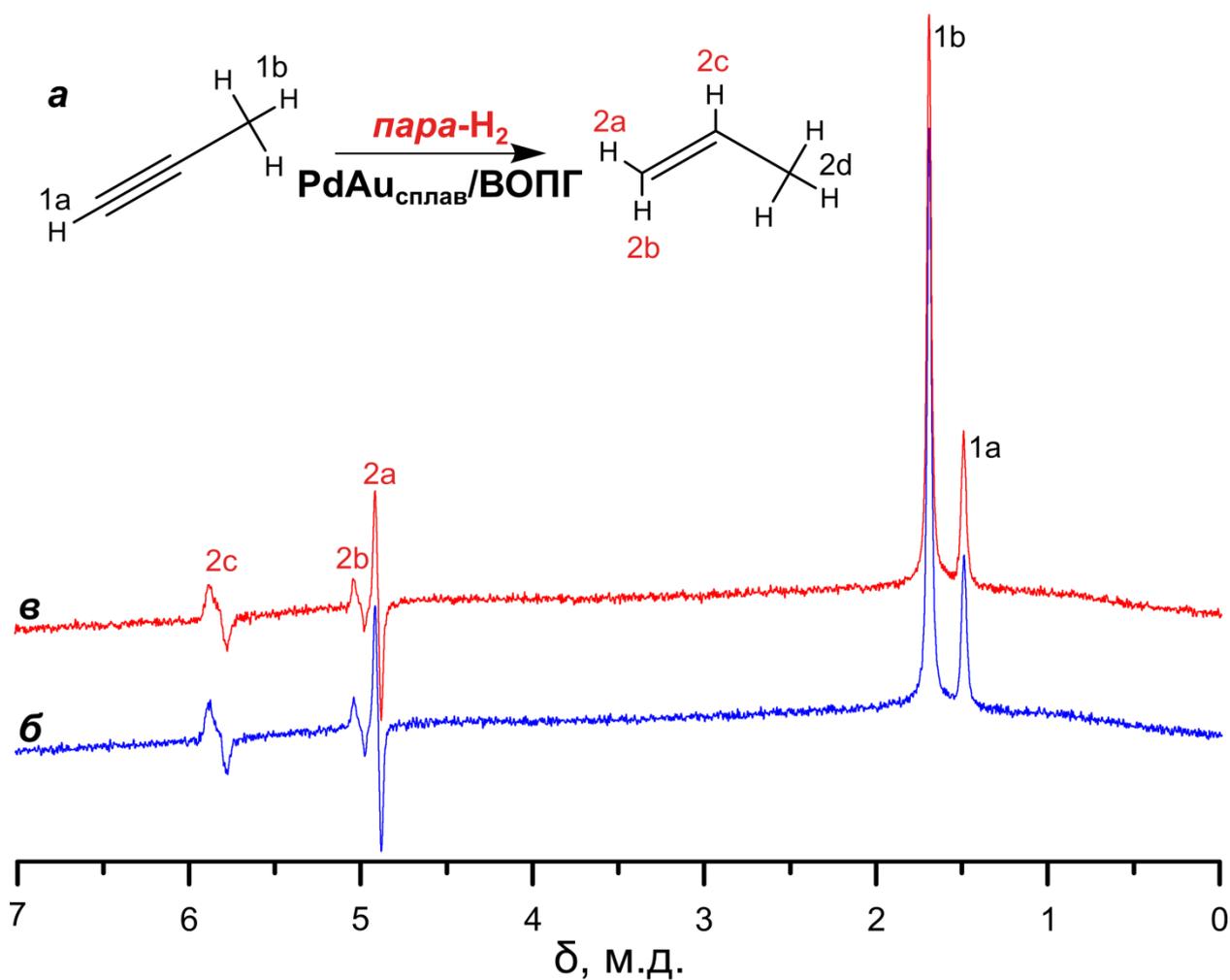


Рисунок П.3. а) Схема гидрирования пропина. б) и в) Спектры ЯМР ^1H , записанные при гидрировании пропина на $\text{PdAu}_{\text{сплав}}/\text{ВОПГ}$. Реакция проводилась при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$, скорость потока газовой смеси пропин : $n\text{-H}_2$ (1 : 4) составляла 2,5 мл/с. Спектр в) записан на 1 час позже, чем спектр б).

Приложение 4

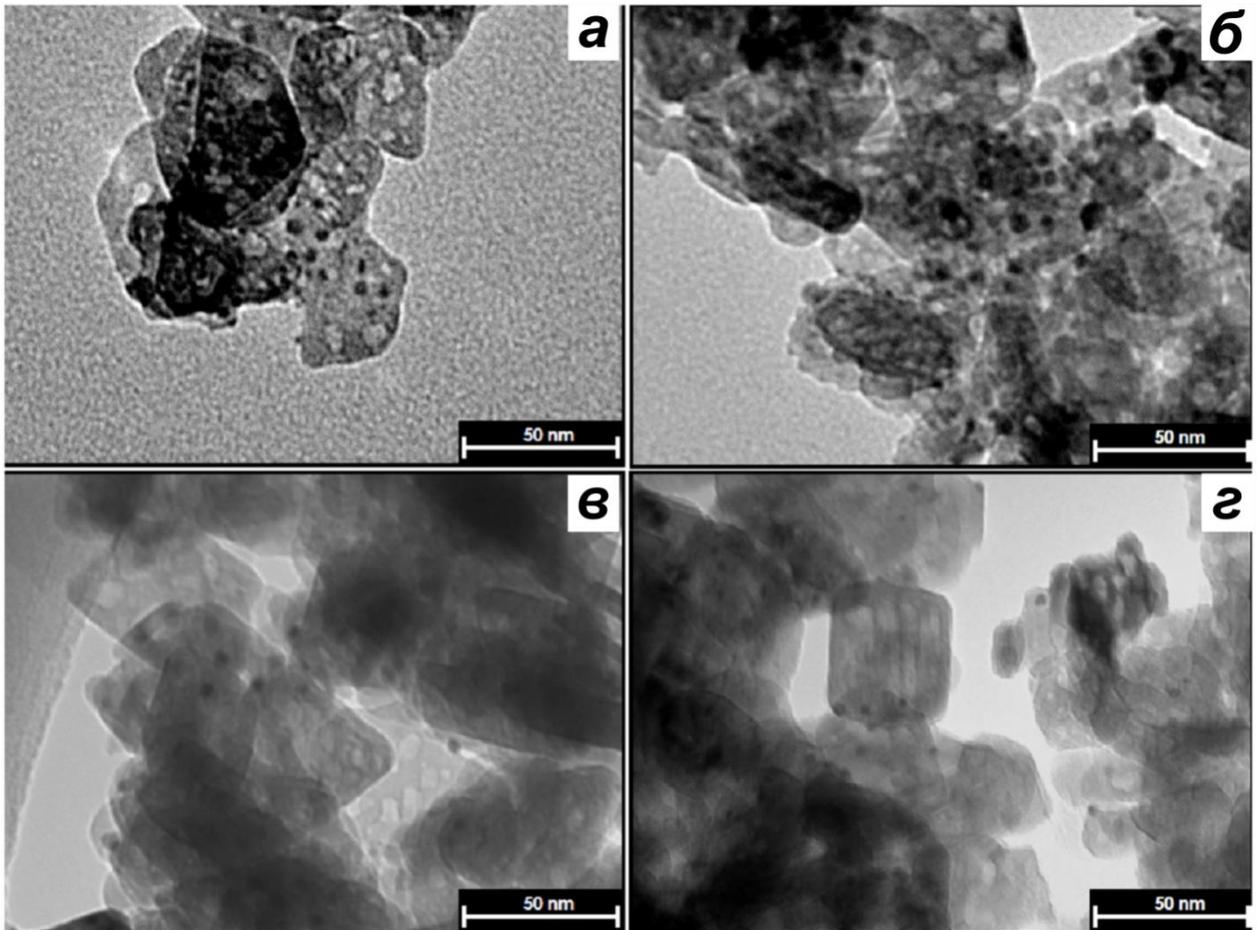


Рисунок П.4.1. Изображения ПЭМ катализатора Pd-In/Al₂O₃ (а, б) и катализатора сравнения Pd/Al₂O₃ (в, г).

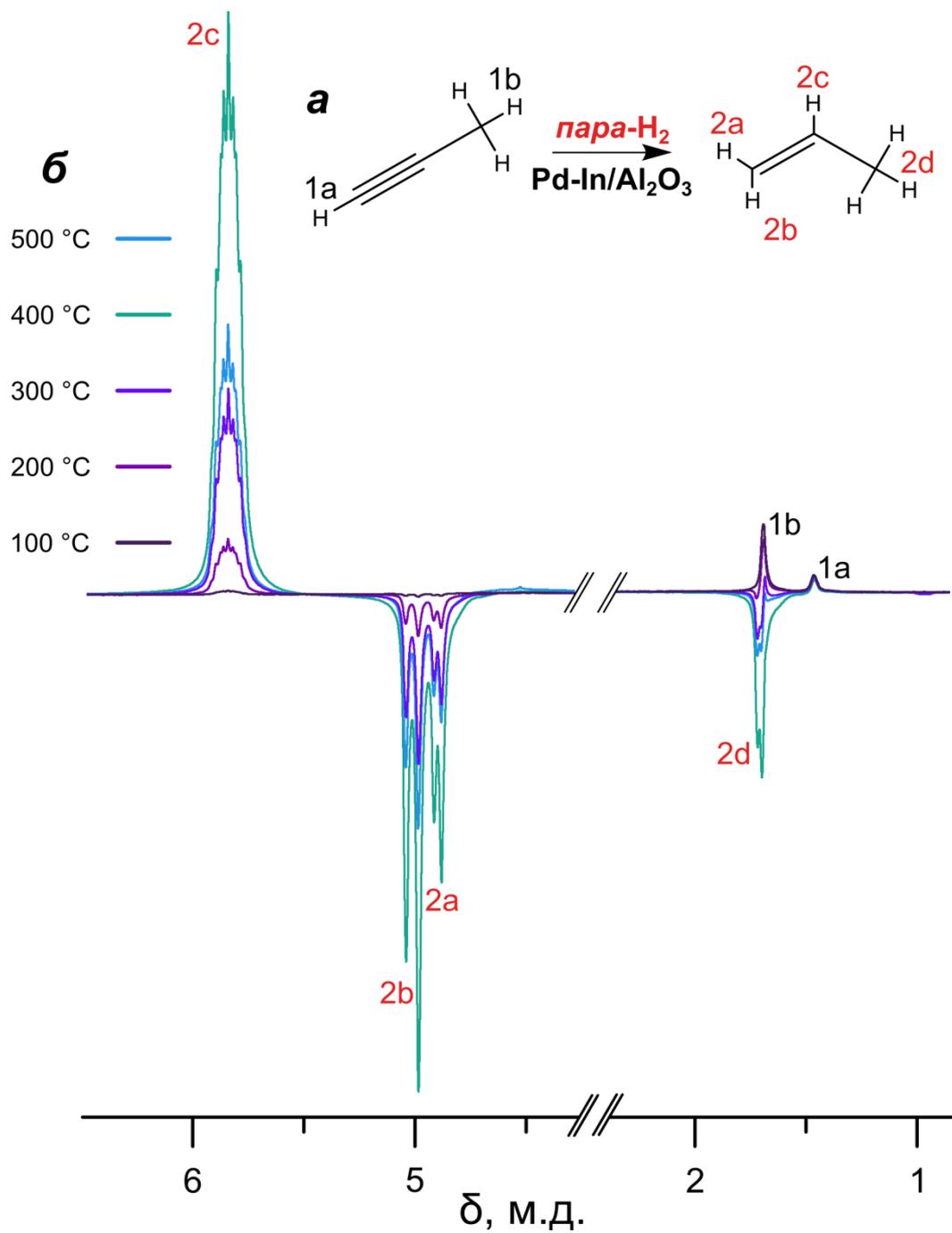


Рисунок П.4.2. а) Схема гидрирования пропина на катализаторе Pd-In/Al₂O₃. б) Спектры ЯМР ¹H, записанные при гидрировании пропина на катализаторе Pd-In/Al₂O₃ в диапазоне температур 100–500 °С. Реакция проводилась при скорости потока газовой смеси 5,1 мл/с.

Благодарности

Автор глубоко признателен своему научному наставнику к.х.н. **Ковтунову Кириллу Викторовичу** за поддержку в становлении как ученого, чуткое руководство на протяжении всей научной работы. Кирилл Викторович продолжает вдохновлять своим примером и преданностью делу.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю диссертации д.х.н., профессору **Коптюгу Игорю Валентиновичу** за ценные советы и комментарии, помощь в обсуждении и подготовке диссертации к защите, а также за организацию эффективной работы в коллективе лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН.

Диссертация не была бы такой, какая она есть, без помощи коллег к.х.н. **Олега Георгиевича Сальникова**, **Екатерины Покочуевой** и **Алексея Романова** в проведении некоторых экспериментов и обсуждении результатов. Отдельная благодарность к.х.н. **Даниле Андреевичу Барскому** за помощь в моделировании влияния неадиабатического переноса газов на усиление сигналов.

Автор выражает благодарность к.х.н. **Александру Константиновичу Худорожкову** и к.х.н. **Ларисе Михайловне Ковтуновой** за приготовление большинства использовавшихся в работе гетерогенных катализаторов; к.х.н. **Игорю Петровичу Просвирину** и к.х.н. **Андрею Валерьевичу Бухтиярову** за характеристику гетерогенных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также к.ф.-м.н. **Евгению Юрьевичу Герасимову** за характеристику гетерогенных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии.

Автор признателен к.х.н. **Игорю Сергеевичу Машковскому** и д.х.н., профессору **Александру Юрьевичу Стахееву** за предоставление катализатора Pd-In/Al₂O₃.

Особую благодарность автор выражает коллективу **Международного томографического центра СО РАН** за создание благоприятной атмосферы для плодотворной работы.

Автор признателен своей семье за безусловную поддержку и заботу.