

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Коптюг Игорь Валентинович

Официальные оппоненты: **Поляков Николай Эдуардович**
доктор химических наук
ФБГУН Институт химической кинетики и горения имени В.В. Воеводского СО РАН, заведующий лабораторией

Бабайлов Сергей Павлович
доктор химических наук
ФБГУН Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится "10" февраля 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"__" _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Метод индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов (ИППЯ) является одним из наиболее эффективных способов увеличения чувствительности ядерного магнитного резонанса. 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 параводорода корреляция ядерных спинов может быть переведена во временную неравновесную наблюдаемую намагниченность за счет реакции гидрирования (или химического обмена), причем гидрирование должно протекать парным образом для сохранения спиновой корреляции атомов водорода (парное присоединение). 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. Помимо значительного усиления сигнала ЯМР, 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. Однако с момента открытия данного эффекта, 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 коллективом авторов из МТЦ СО РАН и ИК СО РАН впервые была показана возможность наблюдения эффектов ИППЯ в реакции гидрирования на нанесенных металлических катализаторах. Данное наблюдение однозначно указывает на то, что помимо признанного механизма гидрирования Хориути-Поляни 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. 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 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 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 селективность к парному присоединению водорода.

Кроме того, было установлено, что биметаллические катализаторы более активны в парном присоединении водорода, и что исходная структура биметаллических частиц (сплавные частицы или частицы со структурой «ядро-оболочка») значительно влияет на их активность в реакции парного присоединения водорода. Более того, применение метода ИППЯ позволило 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.

Теоретическая и практическая значимость работы. 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.

Методология и методы исследования. Анализ продуктов реакции каталитического гидрирования газообразных субстратов проводили методом ЯМР ^1H . Гетерогенные катализаторы, использованные в работе, были охарактеризованы различными аналитическими методами, такими как рентгенофлуоресцентный анализ, хемосорбция CO , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также метод ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные о возможности использования гидрирования с участием параводорода в качестве чувствительной реакции для косвенного установления структурных изменений на поверхности катализатора Pd/TiO_2 и факторы, влияющие на парность присоединения водорода к субстрату в гетерогенном гидрировании.
2. Влияние предварительной обработки металлических катализаторов, нанесенных на диоксид титана, M/TiO_2 (M — Pt , Pd , Rh и Ir), на их активность в парном присоединении водорода.
3. Влияние способа приготовления катализаторов Rh/TiO_2 на их активность и селективность к парному присоединению водорода с целью получения эффективных катализаторов для поляризации газов.
4. 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.
5. Результаты исследования причин высокой активности катализатора $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$ 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.

Степень достоверности и апробация результатов. По материалам работы было опубликовано 6 научных статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а

также 12 тезисов докладов международных и российских конференций, в том числе на европейском конгрессе по катализу EUROPACAT (Ахен, Германия, 2019 и Флоренция, Италия, 2017), конференции «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology» (SPCT-2018, Новосибирск, 2018), европейской конференции по магнитному резонансу EUROMAR (Нант, Франция, 2018), международной конференции «IV Scientific Conference BORESKOV READINGS» (Новосибирск, 2017).

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цели исследования, изложены научная новизна полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

Глава **Литературный обзор** посвящена краткому описанию существующих на данный момент методов гиперполяризации, в том числе индуцированной параводородом поляризации ядер. Описаны основы данного метода, его практические применения. Кроме того, показано, что в мировом научном сообществе нет консенсуса в объяснении причин наблюдения эффекта ИПНЯ на гетерогенных катализаторах; природа активных центров, ответственных за парное присоединение водорода, не ясна.

Глава **Экспериментальная часть** посвящена описанию методики каталитических экспериментов, методов приготовления катализаторов, использованных в работе, и их характеристики.

В третьей главе **Результаты и обсуждение** приводятся результаты экспериментальных исследований. В **разделе 3.1** рассмотрено влияние эффекта сильного взаимодействия металл-носитель на селективность к парному присоединению водорода для катализатора Pd/TiO₂. Предпосылкой данного исследования послужили проведенные ранее в МТЦ СО РАН работы, в которых была обнаружена более высокая активность нанесенных на диоксид титана

металлических катализаторов по сравнению с катализаторами, нанесенными на другие носители. С целью объяснить данные наблюдения, образцы палладиевого катализатора, нанесенного на диоксид титана, были предварительно восстановлены при 100, 300 либо 500 °С в атмосфере водорода (полученные катализаторы обозначены как Pd/TiO₂-Т, где Т — температура восстановления катализатора) и затем протестированы в реакции гидрирования 1,3-бутадиена. Было обнаружено, что с увеличением температуры восстановления катализатора значительно снижаются интенсивности наблюдаемых поляризованных сигналов ЯМР продуктов реакции гидрирования (вплоть до полного отсутствия усиления сигнала в случае бутана). Такое существенное падение интенсивностей поляризованных сигналов не может объясняться исключительно снижением общей каталитической активности — каталитическая активность снизилась на 20–30 % с увеличением температуры восстановления катализатора с 100 до 500 °С, в то время как интенсивности поляризованных сигналов уменьшились в несколько раз. При увеличении температуры восстановления образца с 100 до 500 °С средний размер палладиевых частиц увеличился незначительно, с 4,5 до 5,5 нм, что также не может объяснять многократное снижение интенсивностей поляризованных сигналов. Результаты исследований показали, что снижение доли парного присоединения водорода для катализатора Pd/TiO₂-500 может быть непосредственно связано с изменениями структуры активных центров, ответственных за парное присоединение водорода. Так, методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что на поверхности TiO₂ формируется тонкий слой палладия (~ 2 нм), при этом межплоскостные расстояния в нем изменяются в пределах 2,25 до 2,17 Å (рисунок 1).

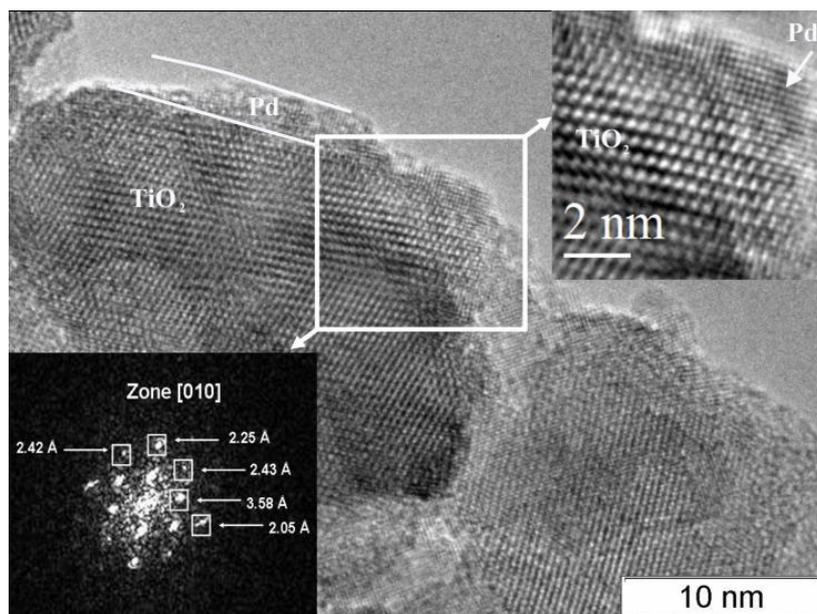


Рисунок 1. ПЭМ изображение катализатора Pd/TiO₂, восстановленного при 500 °С.

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 методом рентгеновской

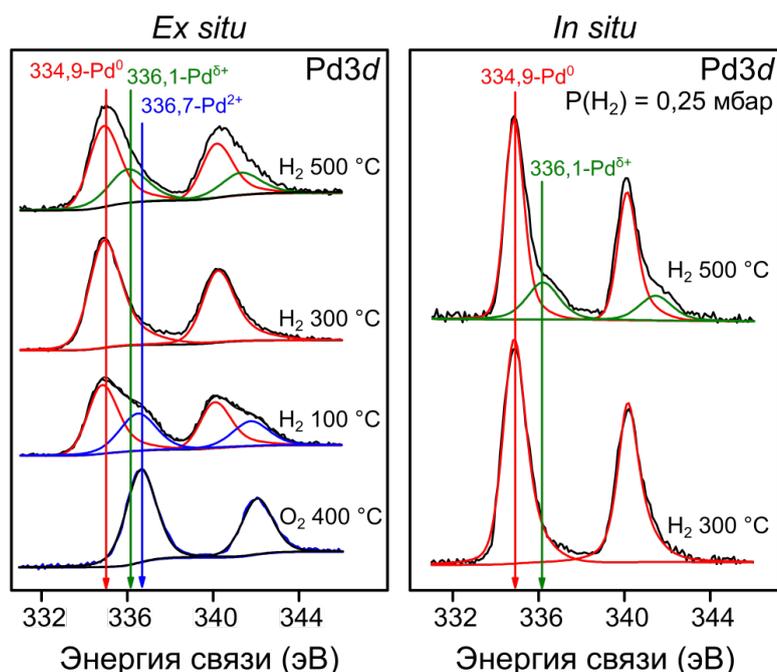


Рисунок 2. Спектры РФЭС региона Pd3d катализаторов Pd/TiO₂, полученные во время проведения *ex situ* (спектры слева) и *in situ* (спектры справа) экспериментов в зависимости от предварительной обработки.

фотоэлектронной спектроскопии как *ex situ*, так и *in situ*. В *ex situ* спектрах региона Pd3d наблюдаются три различных электронных состояния палладия в зависимости от процедуры предварительной обработки (рисунок 2). Состояние с энергией связи 336,7 эВ соответствует оксиду палладия (II) (PdO), полученному после обработки образца катализатора в атмосфере кислорода при 400 °C. 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 Pd⁰. После нагревания при 300 °C в атмосфере водорода на поверхности катализатора наблюдается только металлическое состояние Pd⁰. Однако после обработки катализатора водородом при 500 °C наблюдается дополнительное состояние палладия (обозначено как Pd^{δ+}, энергия связи 336,1 эВ), образованное в результате взаимодействия между Pd и TiO₂. Дальнейшее подтверждение формирования состояния Pd^{δ+} для катализатора Pd/TiO₂ было получено в экспериментах РФЭС *in situ* для катализатора Pd/TiO₂-500 (рисунок 2). При этом в спектре наблюдалось четко выраженное состояние Pd^{δ+} с энергией связи 336,1 эВ. Таким образом, было показано, что высокотемпературное восстановление катализатора Pd/TiO₂ приводит к эффекту сильного взаимодействия металл-носитель, которое заключается в частичном растворении палладия в решетке диоксида титана (инкапсуляция), обнаруженном методом ПЭМ, что также связано с переносом заряда на границе металлическая частица-носитель с образованием состояния Pd^{δ+}, обнаруженного методом РФЭС. Однако низкое содержание палладия и, как следствие, незначительный вклад частично восстановленных форм TiO_x, не позволили наблюдать состояние Ti³⁺ в спектре РФЭС региона Ti2p.

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 $\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-500}$. Учитывая тот факт, что активность катализатора уменьшается пропорционально увеличению доли состояния $\text{Pd}^{\delta+}$, а активность катализатора в парном присоединении водорода резко снижается, 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 высокотемпературного восстановления при 500 °С катализатор Pd/TiO_2 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 $\text{Pd}^{\delta+}$, что подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты изучения эффекта сильного взаимодействия металл–носитель для Pd/TiO_2 катализатора послужили предпосылкой для дальнейшего изучения влияния предварительной обработки катализаторов. **Раздел 3.2** посвящен исследованию влияния предварительной обработки катализаторов, нанесенных на диоксид титана, в восстановительной или окислительной средах на каталитическую активность в контексте ИППЯ. Так, катализаторы Rh/TiO_2 , Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 и Ir/TiO_2 с содержанием металла 5 мас. % были предварительно либо восстановлены в потоке водорода при 330 °С в течение 3 часов (полученные катализаторы обозначены как $\text{M}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$, М — Rh, Pt, Rh и Ir), либо окислены на воздухе при 400 °С в течение 3 часов ($\text{M}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$) и исследованы в гетерогенной реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов, таких как пропин, 1-бутин, 1,3-бутадиен и пропилен. Все катализаторы, за исключением окисленного $\text{Ir}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$, проявили каталитическую активность в гидрировании пропилена (рисунок 3). Значения конверсии пропилена находятся в диапазоне 30–90 % (таблица 1). Что касается активности в парном присоединении водорода, то для большинства катализаторов (за исключением окисленных образцов $\text{Ir}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$ и $\text{Pd}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$) наблюдались ярко выраженные поляризованные сигналы ЯМР продукта — пропана

(рисунок 3). Примечателен тот факт, что катализатор $\text{Ir}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$ проявляет высокую активность в парном присоединении водорода; вероятно, данный катализатор представляет собой перспективную альтернативу катализатору Rh/TiO_2 для эффективного получения гиперполяризованных газов.

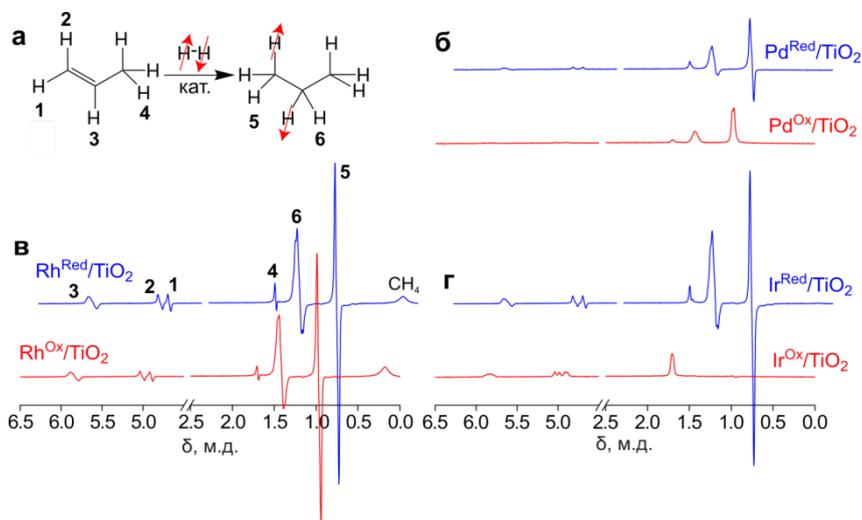


Рисунок 3. (а) Схема гидрирования пропилена. (б), (в) и (г) спектры ЯМР ^1H , записанные при гидрировании пропилена при $100\text{ }^\circ\text{C}$ на окисленном (Ох) и восстановленном (Red) катализаторе Pd/TiO_2 (б); Rh/TiO_2 (в); Ir/TiO_2 (г). Все спектры записаны при потоке газовой смеси $4,1\text{ мл/с}$ и представлены в одном масштабе.

в то время как окисленный образец не проявил практически никакой активности (рисунок 3, г). При гидрировании пропина, 1,3-бутадиена, 1-бутина были получены схожие закономерности.

Таблица 1. Значения конверсии (X) и процентов парного присоединения водорода (φ), рассчитанные для реакции гидрирования пропилена для соответствующих катализаторов.

Катализатор	X , %	φ , %
$\text{Pt}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$	80	0,22
$\text{Pt}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$	93	0,19
$\text{Pd}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$	70	0,12
$\text{Pd}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$	76	0
$\text{Rh}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$	33	0,59
$\text{Rh}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$	82	0,21
$\text{Ir}^{\text{Red}}/\text{TiO}_2$	33	0,49
$\text{Ir}^{\text{Ox}}/\text{TiO}_2$	0	0

Однако в случае гидрирования 1,3-бутадиена и 1-бутина 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

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 1). 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,

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. Судя по значениям межплоскостных расстояний в данных частицах, эти частицы нельзя отнести ни к чистому оксиду палладия (II), ни к металлическому Pd^0 . Кроме того, метод ПЭМ указал на образование пьедесталов, состоящих из TiO_2 , под более крупными частицами PdO . Межплоскостные расстояния, как в пьедесталах, так и в этих наночастицах PdO , немного отличаются от стандартных значений.

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.

В ряде работ сотрудников МТЦ СО РАН было показано, что родиевые катализаторы, нанесенные на диоксид титана, проявляют высокую активность в парном присоединении водорода. Однако систематическое изучение влияния способа приготовления катализаторов Rh/TiO_2 на их активность в контексте ИППЯ не проводилось. В **разделе 3.3** приведены результаты исследований, направленных на оптимизацию процедуры приготовления катализаторов Rh/TiO_2 для достижения максимальной активности в парном присоединении водорода. При приготовлении катализаторов Rh/TiO_2 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 CO , рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, а также просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения.

В первую очередь катализаторы были испытаны в реакции гидрирования пропина. Было обнаружено, что большинство из них не проявляют каталитической активности в данной реакции. Самые высокие значения конверсии (12 %) и усиления сигнала ($\epsilon \sim 66$) были получены для катализатора, приготовленного из нитрата родия $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. Относительно

невысокая активность катализаторов в гидрировании пропина может быть связана с его сильной адсорбцией на поверхности, что ограничивает эффективную адсорбцию водорода. 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.

Катализаторы Rh/TiO₂ 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 димерного ацетатного комплекса Rh (II) (Rh/TiO₂_CC). Было обнаружено, что катализатор Rh/TiO₂_N катализатор проявил наибольшую активность (таблица 2).

Таблица 2. Значения конверсии (*X*), селективности к бутенам (*S*_{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 _{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

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 в реакции гидрирования 1,3-бутадиена; то есть не проявили активности в реакции полного гидрирования с образованием бутана. Точные причины данного наблюдения не ясны, однако стоит отметить, что для приготовления данных катализаторов использовались предшественники, содержащие ацетат-ионы (Rh/TiO₂_C), либо же координированный ацетат (Rh/TiO₂_CC). Можно предположить, что каталитическое поведение катализаторов Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC связано с тем, что их неполное восстановление приводит к тому, что на поверхности катализаторов 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. Это подтверждается результатами РФЭС — для катализаторов Rh/TiO₂_C и Rh/TiO₂_CC наблюдаются повышенные значения соотношения атомных концентраций

углерода и титана C/Ti на поверхности катализаторов по сравнению со значениями для катализатора Rh/TiO₂_N (1,287 и 2,116 против 1,096; таблица 2). Кроме того, данное предположение подтверждается результатами хемосорбции СО и ПЭМ — 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 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.

Все три катализатора проявили активность в парном присоединении водорода к пропилену с селективностью от 3 до 7 %. Катализатор Rh/TiO₂_C продемонстрировал более высокую селективность к парному присоединению водорода (7 %). Однако, учитывая все вышеперечисленное, 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 (5 %). 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 °С, соответственно. Было обнаружено, что значения конверсии в реакции гидрирования 1,3-бутадиена и пропилена снижаются с ростом температуры предварительного прокаливания (таблица 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 не подтвердил данную гипотезу.

Анализ изображений ПЭМ показал, что на поверхности всех четырех образцов находятся мелкие наночастицы родия со средним размером 0,8 нм (таблица 3). С другой стороны, измерения РФЭС катализаторов показали, что с ростом температуры прокаливания наблюдается постепенное уменьшение соотношения атомных концентраций Rh/Ti (таблица 3). Кроме того, было показано, что активность в парном присоединении водорода растет с ростом температуры прокаливания. Наибольший процент парного присоединения

водорода в реакции гидрирования пропилена (5 %) 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 (подтверждается уменьшением отношения Rh/Ti) 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.

Таблица 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 прокаливания, °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

На пути к исследованию катализаторов с одноатомным распределением активного компонента интересным представляется исследование биметаллических катализаторов на основе Pd с контролируемым распределением частиц по размерам, заданным соотношением Me/Pd (где Me неактивный в рассматриваемой реакции металл) и типом структуры частиц («ядро-оболочка» или сплав) с целью изучения природы активных центров, в том числе ответственных за парное присоединение водорода. Так, в **разделе 3.4** изучено каталитическое поведение биметаллических Pd–Au частиц, нанесенных на планарный носитель — высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, широко используемый материал в исследованиях РФЭС и СТМ) в реакции гидрирования пропина параводородом. Использование модельных катализаторов, в которых металлические частицы нанесены на плоскую подложку, имеет преимущество перед «реальными» катализаторами в

характеризации 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.

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. 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*. Все четыре образца (Au, Pd, PdAu_{сплав} и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}) перед каталитическим тестированием были изучены методом СТМ — анализ изображений позволяет заключить, что для всех образцов характерно равномерное распределение металлических частиц на поверхности ВОПГ со средним размером частиц в диапазоне 4–7 нм.

В таблице 4 представлены соотношения атомных концентраций элементов на поверхности всех образцов, рассчитанных на основании интегральных интенсивностей РФЭС-линий. Вначале были приготовлены четыре монометаллических образца (два образца Pd/ВОПГ и два образца Au/ВОПГ), в столбце Me¹/ВОПГ таблицы 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. Напыление второго металла на матрицу Me/ВОПГ приводит к образованию биметаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» на поверхности ВОПГ, причем количество нанесенного второго металла варьировали изменением времени напыления так, чтобы для полученных образцов атомное соотношение Pd/Au было схожим ~1,5–1,6. 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.

Результаты РФЭ-спектроскопии показали, что палладий и золото находятся в металлическом состоянии в случае монометаллических образцов, а также для биметаллического образца со структурой «ядро-оболочка», что указывает на отсутствие

сплавных частиц на поверхности. Однако для образца PdAu_{сплав}/ВОПГ в спектрах РФЭС 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, что объясняется образованием сплавных частиц.

Таблица 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 ² /C	Pd/Au		Pd/Au	Pd/C
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

Затем полученные образцы были протестированы в реакции гидрирования пропина параводородом. 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, при этом сигналы от продукта полного гидрирования, пропана, не наблюдались (рисунок 4). Как видно из сравнения спектров ЯМР ¹H, биметаллические образцы (PdAu_{сплав}/ВОПГ и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ) демонстрируют более выраженные эффекты ИППЯ по сравнению с монометаллическим образцом Pd/ВОПГ (разница в интенсивностях поляризованных сигналов ~ 2–5 раз). 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).

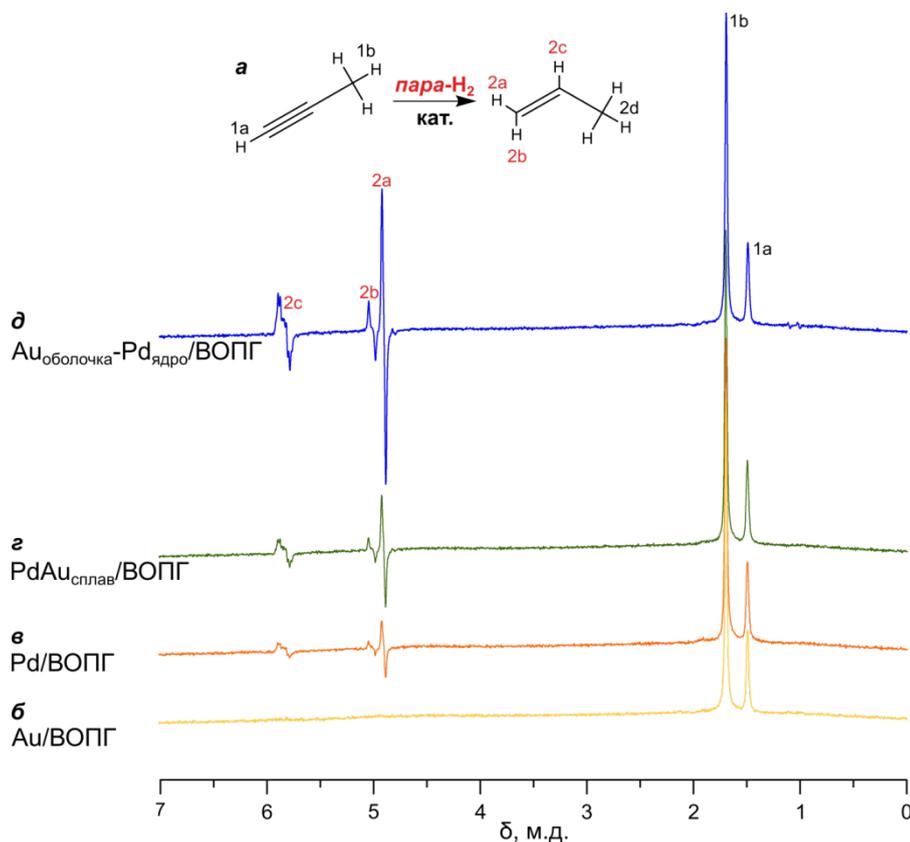


Рисунок 4. а) Схема гидрирования пропина на модельных катализаторах. б) – д) Спектры ЯМР ¹H, записанные при гидрировании пропина на образцах Au/VOПГ (б), Pd/VOПГ (в), PdAu_{сплав}/VOПГ (г) и Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/VOПГ (д).

Ограниченный перенос 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» Au_{оболочка}-Pd_{ядро} по сравнению с PdAu_{сплав}

также подтверждается РФЭС-исследованиями. Из таблицы 4 видно, что атомное соотношение Pd/Au после проведения каталитических тестов для образца с частицами Au_{оболочка}-Pd_{ядро} в 1,5 раза ниже, чем для образца со сплавными частицами PdAu_{сплав}, что указывает на более сильное разбавление палладия атомами золота в случае Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/VOПГ. При этом 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.

Для получения количественной информации о распределении элементов по глубине катализатора, РФЭС-спектры биметаллических катализаторов регистрировали на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II/HZB (Берлин, Германия). 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 Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/ВОПГ по сравнению с PdAu_{сплав}/ВОПГ, что подтверждает гипотезу о более сильном разбавлении атомов палладия атомами золота на поверхности Au_{оболочка}-Pd_{ядро}/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.

Известно, что 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. Данные катализаторы проявляют себя как металлические центры гомогенных катализаторов и, таким образом, от них можно ожидать существенных процентов парного присоединения водорода к субстрату. В **разделе 3.5** представлены результаты исследования катализатора Pd-In/Al₂O₃ с одноатомным распределением палладия. 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. 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. Дисперсию частиц определяли по хемосорбции монооксида углерода — 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 CO.

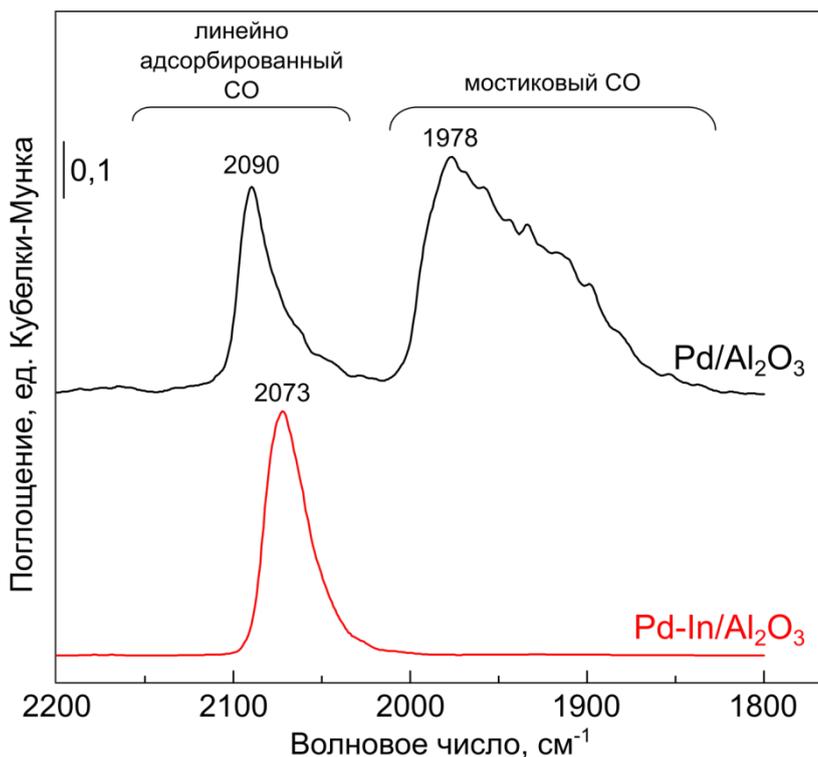


Рисунок 5. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Pd-In/Al₂O₃.

Состояние Pd и In в приготовленном катализаторе было изучено методом ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. На рисунке 5 показано, что после адсорбции CO при комнатной температуре в ИК-спектре катализатора Pd-In/Al₂O₃ наблюдается только одна полоса поглощения CO 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 CO в интервале 2000–

1800 см⁻¹ в спектре для катализатора Pd-In/Al₂O₃ свидетельствует о том, что на поверхности наночастиц Pd-In присутствуют изолированные атомы палладия, хемосорбирующие CO исключительно в линейной форме, без участия соседних атомов палладия. Отсутствие хемосорбции CO в мостиковой форме может быть следствием увеличения межатомных расстояний Pd-Pd из-за разбавления атомов Pd атомами In на поверхности.

Затем катализатор Pd-In/Al₂O₃ был протестирован в реакции гидрирования пропина параводородом. Катализатор не проявил активности в реакции гидрирования пропина при 100 °С, однако при 200–300 °С активность катализатора увеличилась и была достигнута конверсия 35 % при 300 °С и скорости потока газа 0,4 мл/с. Самые высокие уровни конверсии наблюдались при 400 °С. Примечательно, что катализатор Pd-In сохраняет высокую селективность к образованию пропилена (до 98 %) в широком диапазоне температур (200–400 °С) даже при высокой конверсии пропина (конверсия пропина достигала 62 % при скорости потока 0,4 мл/с и температуре реакции 400 °С). Примечательно, что при 500 °С конверсия резко снизилась до ~ 39 %. Данное поведение катализатора можно объяснить его частичной дезактивацией и/или изменением механизма реакции — в спектрах ЯМР ¹H наблюдалось образование пропадиена, селективность к которому составляла около 60 %. Кроме того, оказалось, что для катализатора Pd-In/Al₂O₃ характерны достаточно высокие

уровни парного присоединения водорода (1,7 % при 200 °С и 0,6 % при 400 °С). Однако рассчитанные значения коэффициентов усиления и, соответственно, процентов парного присоединения водорода являются заниженными, поскольку в расчетах не учитываются потери гиперполяризации, вызванные ядерной спиновой релаксацией, а также потери, вызванные неадиабатичным переносом продуктов реакции в сильное поле спектрометра для детекции. Аппроксимация полученных данных с учетом быстрой релаксации и неадиабатичности влета позволила найти значение поляризации в отсутствие релаксационных процессов P_0 . Было найдено, что доля парного присоединения водорода при 400 °С 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).

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. При непрерывном потоке поляризованного пропилен в ампулу ЯМР были получены МР-изображения для разных групп пропилен. Данные результаты демонстрируют преимущества использования гиперполяризованных методом ИППЯ газов для визуализации полых пространств, ведь, из-за низкой спиновой плотности МР-визуализация газообразного пропилен в тепловом равновесии невозможна в тех же условиях.

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 Au_{оболочка}–Pd_{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 Pd–In/Al₂O₃ 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-, CH₂- и CH₃ гиперполяризованного пропилена в полном пространстве модельного объекта с высоким пространственным разрешением.

Перспективы дальнейшего развития темы исследования. Представляется, что дальнейшее развитие исследований может происходить по направлению целенаправленного использования гетерогенных каталитических систем с одноатомным распределением активного компонента для достижения значительно более высоких усилений сигнала для приложений ЯМР и МРТ. Кроме того, предложенный в работе подход по использованию парного присоединения водорода как чувствительной реакции к изменению активных центров катализатора может развиваться в дальнейшем при исследовании различных каталитических систем.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых изданиях списка ВАК:

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. Опубликовано 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. Koptug. 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., Сковпин 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. Koptug. Strong Metal-Support Interactions for Pd Supported on TiO₂ Catalysts in Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *ChemCatChem*. — 2015. — №7. — С. 2581–2584.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор глубоко признателен своему научному наставнику к.х.н. Ковтунову К. В. за поддержку в становлении как ученого и 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., проф. Коптюгу И.В. за ценные советы и комментарии, помощь в обсуждении и подготовке диссертации к защите. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН к.х.н. Сальникову О.Г, Покочуевой Е.В., Барскому Д.А. и Романову А.С. за помощь в проведении некоторых экспериментов, а также сотрудникам ИК СО РАН к.х.н. Худорожкову А.К. и к.х.н. Ковтуновой Л.М. за приготовление большинства использовавшихся в работе гетерогенных катализаторов; к.х.н. Просвирину И.П. и к.х.н. Бухтиярову А.В. за характеризацию гетерогенных катализаторов методом РФЭС, к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. за характеризацию гетерогенных катализаторов методом ПЭМ. Автор признателен к.х.н. Машковскому И.С. и д.х.н., проф. Стахееву А.С. за предоставление катализатора Pd–In/Al₂O₃. Особую благодарность автор выражает коллективу Международного томографического центра СО РАН за создание благоприятной атмосферы для плодотворной работы.

БУРУЕВА Дударь Баировна

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

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.
Заказ № 46. Подписано в печать 01.12.2020. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. лист. 1. Тираж 100 экз.
Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>