

А.А.Федянин  
«26» января 2021г.

### Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Буруевой Дудари Баировны «Установление факторов, влияющих на парность присоединения водорода в гетерогенном гидрировании на нанесенных моно- и биметаллических катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Дудари Баировны Буруевой связана с изучением эффектов индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов (ИППЯ) в реакциях гетерогенного каталитического гидрирования непредельных соединений параводородом. В эффекте ИППЯ корреляция ядерных спинов молекулы параводорода (спинового изомера молекулярного водорода с полным ядерным спином  $I = 0$ ) используется для значительного усиления сигналов ЯМР за счет введения параводорода в реакцию гидрирования. Для сохранения спиновой корреляции атомов водорода и, следовательно, наблюдения усиленных сигналов ЯМР, гидрирование должно протекать по пути парного присоединения водорода, при котором два атома водорода одной молекулы  $H_2$  оказываются в одной молекуле продукта и/или интермедиата реакции. Для ИППЯ теоретически возможный фактор усиления сигнала ЯМР достигает  $10^4$ - $10^5$  раз в магнитных полях современных высокопольных спектрометров ЯМР и еще больше – в слабых магнитных полях, что дает возможность исследовать механизмы активации молекулярного водорода и каталитические процессы с его участием. Благодаря этим уникальным возможностям, с момента открытия данного эффекта в 1980-х годах метод ИППЯ широко используется для детального изучения механизмов гомогенного гидрирования с применением комплексов переходных металлов, поскольку для многих из них характерно парное присоединение водорода к субстрату через образование дигидридного комплекса в цикле окислительное присоединение – восстановительное элиминирование. В противоположность этому, в случае гетерогенных катализаторов на основе частиц активного металла, согласно существующим механизмическим представлениям, гидрирование протекает исключительно через диссоциативную хемосорбцию  $H_2$  с последующим присоединением случайных поверхностных атомов H к молекуле субстрата и образованием продукта гидрирования. Поэтому до недавнего времени считалось, что парное присоединение водорода с сохранением коррелированного состояния ядерных спинов и наблюдение эффектов ИППЯ в гетерогенном гидрировании невозможно. Однако в 2008 году было экспериментально доказано обратное, что открыло новые горизонты для применения метода ИППЯ с целью усиления сигнала ЯМР в спектроскопических и томографических исследованиях в катализе, материаловедении, биологии и медицине. Поэтому на протяжении последних десяти лет



весьма актуальным остается вопрос об изучении особенностей эффекта ИППЯ в гетерогенно-каталитических процессах и установлении факторов, влияющих на эффективность парного присоединения водорода с образованием интермедиатов и продуктов реакции.

Рецензируемая диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» СО РАН, который является одним из мировых лидеров в области развития и применения метода ИППЯ. Именно сотрудниками данного института была показана принципиальная возможность наблюдения эффектов ИППЯ в реакции гидрирования на нанесенных металлических катализаторах. Данное наблюдение уже само по себе говорит о том, что на поверхности катализатора присутствуют активные центры, на которых осуществляется парное присоединение  $H_2$ . Последующие работы в области гетерогенной ИППЯ показали, что данные эффекты наблюдаются для гетерогенных катализаторов самой разной природы, включая иммобилизованные комплексы металлов; нанесенные наночастицы металлов; оксиды, сульфиды и карбиды различных металлов и ряд других. Более того, было показано, что активность нанесенных катализаторов в парном присоединении существенно зависит от носителя, а также и от размера наночастиц, что указывает на сложную природу гетерогенного ИППЯ. В связи с этим, получение фундаментальной информации о протекании парного присоединения водорода на различных моно- и биметаллических катализаторах, а также установление факторов, влияющих на парность присоединения водорода, представляют собой исключительно актуальные и весьма сложные задачи. Эти задачи и стали ключевыми в диссертационной работе Буруевой Д.Б. Существенное продвижение в этой области позволит в дальнейшем целенаправленно применять метод ИППЯ как для получения механистической информации о практически важных каталитических процессах, так и для использования значительного усиления сигнала в биомедицинской МРТ и других приложениях магнитного резонанса. Поэтому актуальность поставленных задач и их значимость не вызывают сомнений.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и включает введение, три главы, посвященные обзору литературы, описанию экспериментальных методов, результатов и их обсуждению, а также выводы, список сокращений и условных обозначений, список опубликованных по теме диссертации работ, список цитируемой литературы, приложения и благодарности. Общий объем работы составляет 125 страниц с 27 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 200 наименований.

В **первой главе** приведен обзор литературы по теме диссертационной работы. Кратко описываются различные методы усиления сигнала в ЯМР (разделы 1.1 и 1.2) и физико-химические основы метода индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов (разделы 1.3.1 и 1.3.2). Рассмотрено применение метода ИППЯ для механистических исследований гомогенных каталитических реакций на комплексах переходных металлов и обсуждается усиление сигнала ЯМР посредством обратимого взаимодействия водорода и субстратов с комплексами металлов (раздел 1.3.3). Детально рассмотрены гетерогенные каталитические системы, демонстрирующие эффекты ИППЯ в реакциях гидрирования непредельных соединений, а также обсуждаются возможные причины наблюдения эффектов ИППЯ на гетерогенных катализаторах (раздел 1.4). Подробно рассматривается применение гетерогенного эффекта ИППЯ для приложений



МРТ (раздел 1.4.1), а также применение данного эффекта для механистических исследований гетерогенных реакций с участием водорода (раздел 1.4.2).

**Вторая глава** посвящена методической части работы, в которой приведены список использовавшихся материалов и реактивов, методики приготовления и физико-химического исследования катализаторов, а также методики проведения каталитических и ЯМР экспериментов.

**Третья глава** посвящена описанию и обсуждению полученных в диссертационной работе результатов. В свою очередь, глава делится на 5 разделов. В **первом разделе третьей главы** описаны результаты исследования влияния эффекта сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН) на активность катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> в парном присоединении водорода. Отмечается, что предпосылкой для данного исследования стала наблюдавшаяся в предыдущих работах сотрудников МТЦ СО РАН более высокая активность нанесенных на диоксид титана металлических катализаторов в парном присоединении водорода по сравнению с катализаторами, нанесенными на другие оксидные носители. В диссертационной работе установлено, что с увеличением температуры восстановления катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> от 100 до 500 °С интенсивность поляризованных сигналов ЯМР продуктов реакции гидрирования - бутадиена-1,3 -бутена-1 и бутена-2 - падает в несколько раз, а для бутана поляризация не наблюдается совсем. Такое существенное падение интенсивности поляризованных сигналов ЯМР не объясняется ни снижением на 20-30% общей каталитической активности, ни увеличением размера частиц активного компонента, связанного со спеканием: при увеличении температуры восстановления от 100 до 500 °С средний размер металлических частиц увеличился незначительно, с 4,5 до 5,5 нм. Более того, было показано, что аналогичное снижение активности в парном присоединении при увеличении температуры восстановления наблюдается для катализатора со средним размером частиц 9,4 нм. Данные исследования катализатора различными физико-химическими методами (метод просвечивающей электронной микроскопии и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) указывают на то, что снижение доли парного присоединения водорода для катализатора, подвергнутого высокотемпературному восстановлению, может быть непосредственно связано с изменениями структуры активных центров, ответственных за парное присоединение водорода. Сочетание методов ПЭМ и РФЭС позволило установить, что на границе металлическая частица-носитель при высокотемпературном восстановлении образуются частицы Pd<sup>δ+</sup> наряду с частичной инкапсуляцией частиц палладия в решетке диоксида титана. Таким образом, диссертантом было показано, что благодаря значительному усилению сигнала ЯМР, парное присоединение водорода является уникальным процессом, чувствительным к структурным изменениям на поверхности катализатора, поэтому при сопоставлении активности катализаторов в парном присоединении с данными об их структурных свойствах возможно исследование гетерогенных каталитических процессов на совершенно новом уровне.

Во **втором разделе третьей главы** продолжено изучение влияния предварительной обработки катализаторов на активность в контексте ИППЯ. Были изучены катализаторы M/TiO<sub>2</sub> (M – Rh, Pt, Pd и Ir), предварительно либо восстановленные, либо окисленные. Было показано, что окисленные образцы проявляют значительно более низкую каталитическую активность в парном гидрировании по сравнению с восстановленными образцами. Данное наблюдение хорошо согласуется с предыдущим исследованием эффекта сильного



взаимодействия металл-носитель. Неожиданным и интересным фактом является здесь обнаружение высокой активности катализатора  $\text{Ir/TiO}_2$  в парном присоединении водорода; вероятно, данный катализатор представляет собой перспективную альтернативу катализатору  $\text{Rh/TiO}_2$  для эффективного получения гиперполяризованных газов.

**Третий раздел третьей главы** посвящен исследованию влияния способа приготовления катализаторов  $\text{Rh/TiO}_2$  на эффекты ИППЯ. Следует отметить, что систематическое изучение влияния способа приготовления родиевых катализаторов в контексте ИППЯ ранее не проводилось. Установлено, что катализаторы, приготовленные из ацетата родия и ацетатного димерного комплекса  $\text{Rh(II)}$ , проявляют большую активность в парном присоединении по сравнению с катализаторами, приготовленными из нитрата родия. Данные наблюдения подтверждают гипотезу о существовании специфических активных центров на поверхности катализатора, сформированных за счет образования углеродистых отложений, что ограничивает миграцию атомов водорода на поверхности и, как следствие, повышает активность в парном присоединении. Однако данные катализаторы оказались недостаточно стабильны в условиях реакции. В дальнейшем были изучены катализаторы, приготовленные из нитрата родия. Так, было показано, что температура прокаливания катализаторов  $\text{Rh/TiO}_2$  значительно влияет на их активность в парном присоединении — доля парного присоединения варьируется от 2% для непрокаленного катализатора до 5% для катализатора, прокаленного при 600 °С. Результаты исследования катализаторов методами РФЭС, ПЭМ и хемосорбции монооксида углерода косвенно указывают на частичную инкапсуляцию металлических частиц носителем при высокотемпературной обработке, чем диссертант объясняет повышенную активность катализатора, прокаленного при 600 °С, в парном присоединении.

**В четвертом разделе третьей главы** диссертантом подробно исследовано поведение биметаллических частиц, нанесенных на планарный высокоориентированный пирографит, в реакции гидрирования пропина параводородом. Использование модельных катализаторов, в которых металлические частицы нанесены на плоскую подложку, облегчает их исследование методами РФЭС и СТМ на каждой стадии приготовления катализаторов, а также после проведения каталитических тестов. Установлено, что структура биметаллических частиц  $\text{Pd-Au}$  (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.

**В заключительном пятом разделе третьей главы** продолжено изучение биметаллических катализаторов в контексте ИППЯ. Диссертант предположил, что дальнейшее разбавление активного металла инертным компонентом вплоть до одноатомного распределения активного металла является перспективным подходом для получения катализаторов, активных в парном присоединении водорода. В этом разделе описаны исследования интерметаллического катализатора  $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$  на основе палладия с одноатомным распределением. Одноатомное распределение активного компонента подтверждено ИК спектроскопией адсорбированного монооксида углерода. Формирование интерметаллического соединения  $\text{Pd}_x\text{In}_y$  при высокотемпературном восстановлении подтверждается данными РФЭС. Благодаря одноатомному распределению активного



компонента доля парного присоединения, оцененная диссертантом для данного катализатора с учетом релаксационных процессов (за время переноса поляризованного пропилена в спектрометр ЯМР для детектирования, поскольку каталитическое гидрирование проводилось вне спектрометра, так называемый протокол эксперимента ALTADENA), оказалась равной 9,3% – самый высокий процент парного присоединения для гетерогенных каталитических систем, которые при этом достаточно активны в гидрировании. Благодаря значительному усилению сигнала, а также заметной каталитической активности Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования пропина параводородом, стала возможна селективная по химическому сдвигу визуализация содержащей поляризованный газ ампулы ЯМР методом магнитно-резонансной микротомографии. Следует отметить, что эта часть исследований выполнена в ключе новых тенденций в гетерогенном катализе, нацеленных на создание перспективных одноатомных и одноцентровых металлических катализаторов с целью максимально эффективного использования каждого атома металла в структуре катализатора и модифицирования каталитических свойств за счет особенностей электронной структуры активных центров такого типа.

Приведенное выше краткое изложение полученных Буруевой Д.Б. результатов ясно показывает, что объем работы полностью соответствует требуемому для подтверждения высокой квалификации соискателя степени кандидата химических наук. Достоверность результатов обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования и согласованностью данных, полученных с их помощью. Обсуждение результатов и сопоставление собственных экспериментальных данных с результатами других исследователей носит критический характер и проведено на высоком современном уровне.

Вместе с тем можно сделать несколько критических замечаний по работе. Прежде всего, выскажу два соображения общего характера.

Во-первых, при всей большой проделанной работе по установлению факторов, влияющих на парное присоединение водорода для ряда гетерогенных катализаторов, полученных результатов всё еще недостаточно для детального понимания структуры активных центров, ответственных за парное присоединение водорода. Требуется более систематическое изучение тех факторов, которые определяют активность и селективность парного присоединения в исследуемых каталитических системах. Тем не менее, в диссертации Буруевой Д.Б. проведены очень важные исследования в этом направлении.

Во-вторых, в экспериментальной работе по физической химии большое внимание должно уделяться проверке воспроизводимости полученных результатов и оценке погрешностей измерений. В диссертации об этом приводится недостаточно сведений.

Имеется также ряд более конкретных замечаний:

1. В работе были использованы две экспериментальные методики для регистрации эффекта ИППЯ - PASADENA и ALTADENA. В разделах 3.1 и 3.2 при описании спектров ЯМР автором, к сожалению, упущена информация о том, какая именно методика при этом использовалась.
2. Автором были исследованы несколько серий гетерогенных катализаторов гидрирования, при этом было выбрано фиксированное содержание активного



- металла, 1 или 5%. Из текста диссертации не совсем ясно, чем обусловлен выбор именно этих фиксированных значений и проводились ли исследования катализаторов с промежуточным содержанием активного компонента.
3. Значения доли парного присоединения для катализаторов Rh/TiO<sub>2</sub>, приведенные в разделе 3 третьей главы, не были скорректированы с учетом релаксационных процессов. Как будут соотноситься скорректированные на релаксацию значения для этих катализаторов со значениями, полученными для катализатора Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приведенные в разделе 5 третьей главы?
  4. В разделе 5 третьей главы приведена таблица со значениями активности катализатора Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как в парном присоединении, так и в непарном присоединении водорода, в зависимости от температуры проведения реакции. Связана ли высокая активность катализатора в парном присоединении водорода с низкой общей каталитической активностью при низких температурах реакции?
  5. Эффект падения доли парного присоединения водорода при повышении температуры предварительного восстановления на катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>, описанный в разделе 3.1, объясняется возникновением сильного взаимодействия металл-носитель, а также частичным растворением палладия в решётке TiO<sub>2</sub> (инкапсуляция). Однако в разделе 3.3 совершенно аналогичные процессы (возникновение сильного взаимодействия металл-носитель и инкапсуляция) используются автором уже для объяснения противоположного эффекта, а именно, повышения доли парного присоединения водорода на катализаторах Rh/TiO<sub>2</sub>. Это момент требует дополнительного объяснения и конкретизации.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы. Все полученные результаты и сделанные на их основе выводы достоверны. Полученные автором результаты полно и корректно представлены в автореферате диссертации и в 6 статьях в зарубежных и отечественных рецензируемых журналах. Они неоднократно представлялись на российских и зарубежных конференциях (12 тезисов докладов).

Таким образом, диссертационная работа Буруевой Дудари Баировны «Установление факторов, влияющих на парность присоединения водорода в гетерогенном гидрировании на нанесенных моно- и биметаллических катализаторах» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития соответствующей отрасли знаний. Результаты диссертации имеют как фундаментальную научную ценность, так и прикладную ценность в области усиления сигнала ЯМР методом индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов. Полученная информация может быть использована для целенаправленного синтеза усовершенствованных катализаторов для получения значительного усиления сигнала ЯМР в случае контрастных агентов на основе гетерогенного ИППЯ.

Диссертация Буруевой Д.Б. соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями, внесенными Постановлением правительства РФ №335 от 21 апреля 2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Буруева Дудари Баировна, заслуживает



присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв подготовили:

Ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики и катализа  
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
кандидат химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ)

Ю.Г. Колягин

Главный научный сотрудник, зав. лабораторией кинетики и катализа  
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
доктор химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ)  
..., тел (

И.И. Иванова

Отзыв заслушан и утвержден на заседании лаборатории кинетики и катализа кафедры  
физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, протокол  
заседания № 1 от 12 января 2021 г.  
Секретарь заседания

А.Д. Казенина

И.О. заведующего кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени  
М.В. Ломоносова, доктор химических наук,

А.А. Горюнков

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

/ Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,  
доктор химических наук

М.Э. Зверева