

20. Van de Vyver S., Geboers J., Dusselier M., Schepers H., Vosch T., Zhang L., Tendeloo G. Van, Jacobs P. A., Sels B. F. // Chem. Sus. Chem. 2010. 3. P. 698—701.
21. Van de Vyver S., Geboers J., Schutyser W., Dusselier M., Eloy P., Dornez E., Seo J. W., Courtin C. M., Gaigneaux E. M., Jacobs P. A., Sels B. F. // Chem. Sus. Chem. 2012. 5. P. 1549—1558.
22. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9—10. С. 109—117.

УДК 544.473-039.63

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

© 2014 г. **А.В. Быков,**
Л.Ж. Никошвили,
Н.А. Любимова, К.П. Комар

Тверской государственный технический университет

Введение

Гетерогенный катализ играет огромную роль в современной химии и химической промышленности. Так, более 90 % химических производств включают каталитические стадии [1]. В связи с этим эффективный, контролируемый и дешевый дизайн катализаторов является одной из приоритетных задач современной химии. Наиболее развивающейся областью катализа является катализ наночастицами металлов и их оксидов. За последние десятилетия разработан ряд подходов к синтезу таких

систем: термическое испарение в вакууме [2—5], методы литографии и лазерной абляции [6—8], рост во вспомогательных буферных слоях [9—11], газовая конденсация и нанесение из пучков ионизованных кластеров [12, 13], методы электрохимического нанесения [14—18], золь-гель-синтезы [19, 20], методы импрегнации [21—23], синтеза из молекулярных кластеров в качестве прекурсоров [24].

В настоящее время накопилось множество исследований в области нанокатализа, посвященных поиску корреляций «каталитическая активность — размер частиц» [25—27]. Однако каталитическая активность зависит и от множества других факторов: геометрии частиц, состава, степени окисления, окружения, в том числе природы носителя в каталитической системе.

В последней четверти XX в. в ряде реакций была продемонстрирована возможность значительного

Быков А.В. — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии. Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: BykovAV@yandex.ru, bykov@science.tver.ru

Никошвили Л.Ж. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: nlinda@science.tver.ru

Любимова Н.А. — магистрант той же кафедры. Тел. и e-mail — те же

Комар К.П. — магистрант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: bykov@science.tver.ru

увеличения каталитической активности частиц золота, нанесенных на подложки оксидов металлов, при формировании частиц золота размером менее чем 5 нм и влияние взаимодействия «наночастица — подложка» [21, 28—34]. Несколько позже рядом исследовательских групп изучались наноструктурированные каталитические системы на основе платины, палладия, рутения и биметаллических наночастиц, в том числе на органических носителях. Широкое распространение получили исследования палладиевых, платиновых и рутениевых каталитических систем, стабилизированных в сверхсшитых полистиролах. В ряде исследований показано, что в ходе восстановления таких систем происходит формирование наночастиц активной металлической фазы, размеры которых зависят от природы и концентрации прекурсора, а также способа восстановления [35—39].

Ряд исследований показывает, что электронная структура наночастиц, закрепленных на подложке, в том числе распределение электронных уровней по энергии, зависит от размера наночастиц металла. Так, было показано, что энергия связи $Au\ 4f_{7/2}$ для кластеров золота практически линейно уменьшается от 84,8 до 84,2 эВ при увеличении размера кластера от 2 до 6 нм [40]. Зависимость энергии связи $Pd\ 3d_{5/2}$ от числа атомов в кластере также продемонстрирована в [41—43]. Эта зависимость объясняется эффектами конечного состояния — экранирования дырки основного уровня в малых частицах — или зависящей от размера энергией зарядки кластеров на подложках-диэлектриках. Для изолированных сферических кластеров энергия зарядки зависит от радиуса и пропорциональна $N^{1/3}$, где N — число атомов в кластере. Такая зависимость наблюдалась для благородных металлов на углеродных субстратах исследовательскими группами [41, 44—46] и с некоторым приближением позволяет изучать нуклеацию в формирующихся каталитических системах. Некоторое отклонение от зависимости может наблюдаться в случае частичной делокализации заряда на подложке.

Современные промышленные гетерогенные каталитические системы на основе палладия зачастую формируются из хлорида палладия, тетрахлоропалладата натрия или ацетата палладия восстановлением в газовой или жидкой среде водородом, химическим восстановлением борогидридом натрия или термической деструкцией прекурсора. Однако применение высокоактивных полимерстабилизи-

рованных каталитических систем накладывает ряд ограничений на условия формирования активной фазы в виде температуры деструкции полимера, реакционной среды, конформационной подвижности полимерных цепей.

Статья посвящена изучению превращений ацетата палладия в сверхсшитом полистироле, формированию активной фазы на основе наночастиц палладия в сверхсшитом полистироле и каталитической активности полученных систем в реакции селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов.

Экспериментальная часть

Материалы

Сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN-270 (Purolite Int.). Ацетат палладия, толуол и ацетон, соответствуют марке ЧДА («Реахим»). Тетрагидрофур, ацетон, толуол, ДМЭК (Aldrich). Все реактивы, аргон и водород использовались без дополнительной очистки.

Синтез катализаторов

Исходный сверхсшитый полистирол марки MN-270 (Purolite Inc., Великобритания) был промыт ацетоном, высушен под вакуумом и измельчен до фракции менее 60 мкм. Для приготовления катализатора Pd/MN270, содержащего 2 мас.% палладия, подготовленный полимер был пропитан по влаге емкости раствором ацетата палладия в тетрагидрофуране с последующей сушкой на воздухе при 70 °С.

Термическое восстановление катализаторов

Восстановление катализатора с образованием металлического палладия проводилось путем термического разрушения прекурсора. Катализатор Pd/MN270 помещался в стеклянный трубчатый реактор, продувался аргоном для устранения воздуха в течение 30 мин, разогревался до заданной температуры и выдерживался 1 ч в токе аргона 10 мл/мин, после чего охлаждался в токе аргона. Описанная процедура проводилась при температурах 200, 250, 300 и 325 °С.

Для сравнения было проведено восстановление катализатора водородом при 200 °С по аналогичной схеме. При достижении заданной температуры поток аргона был на один час заменен на поток водорода с той же скоростью. Охлаждение образца проводилось в токе водорода.

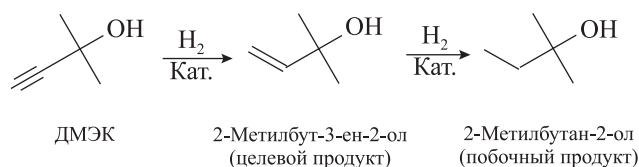


Рис. 1. Схема селективного гидрирования ДМЭК

Тестирование каталитических свойств

Катализатор в количестве 0,1 г и 15 мл толуола загружались в стеклянный термостатируемый при 90 °С реактор [47]. Реактор трижды продувался водородом для устранения воздуха и герметизировался, после чего проводилось восстановление в течение 60 мин вне зависимости от способа предшествующей подготовки. По окончании восстановления в реактор вносились 2-метилбут-3-ин-2-ол (диметилэтинилкарбинол, ДМЭК) в количестве 2 г и толуола 15 мл, после чего реактор трижды продувался водородом и герметизировался. Гидрирование проводилось при атмосферном давлении водорода и скорости перемешивания 900 двухсторонних качаний/мин. Схема реакции представлена на рис. 1.

Катализат анализировался методом газовой хромато-масс-спектрометрии на GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Анализ проводился в изотермических условиях с применением капиллярной колонки HP 1MS 30 м × 0,25 мм. Температуры испарителя, термостата, интерфейса и ионного источника — 280, 60, 280 и 280 °С соответственно, скорость потока гелия в колонке — 1 мл/мин.

В катализате установлено наличие 2-метилбутин-2-ола, 2-метилбутен-2-ола и 2-метилбутан-2-ола, продукты димеризации и конденсации отсутствуют.

Рентгенофотоеlectronная спектроскопия

Анализ состава и химической природы элементов поверхности ацетата палладия, полимера и катализаторов был проведен методом рентгенофотоеlectronной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре ЭС-2403, оснащенный анализатором энергий PNOIBOS 100-5MCD (SPECS, Германия) и источником рентгеновского излучения XR-50. Мощность излучения MgK_α составляла 250 Вт. Обзорные спектры записаны с шагом по энергии 0,5 эВ и энергии пропускания анализатора 80 эВ, спектры высокого разрешения — 0,05 и 7 эВ соответственно. Восстановленные каталитические системы переносились в прибор из реактора восстановления в среде аргона без доступа воздуха. Сбор аналитической

информации осуществлялся программным пакетом SpecsLab2, обработка аналитической информации и построение модельных разложений фотоэлектронных линий осуществлялось в CasaXPS. Поскольку все исследованные системы диэлектрики, содержащие органическую матрицу — сверхсшитый полистирол, в качестве реперного пика был использован C 1s с энергией связи 285,0 эВ. В качестве фона во всех спектрах использован фон по Ширли. В ходе построения моделей подуровня Pd 3d было применено программное вычитание рентгеновских спутательных пиков.

Термогравиметрический анализ

ТГ-анализ проведен в среде аргона на приборе TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия). Образец массой 7,5 мг помещался в алюминиевый тигель, устанавливалась скорость подачи аргона 20 мл/мин, и образец разогревался до 30 °С. Анализ проводился по следующей программе: исходная температура 30 °С выдерживалась 15 мин, после чего образец нагревался со скоростью 10 °С/мин до 600 °С.

Результаты и обсуждение

Физико-химические исследования

Для установления термической стабильности полимерной матрицы и катализаторов на основе ацетата палладия было проведено термогравиметрическое исследование подготовленной и измельченной (менее 60 мкм) полимерной матрицы, ацетата палладия и исходного катализатора Pd/MN270 в среде аргона. Как следует из рис. 2, а, полимерная матрица устойчива до 300 °С, однако при более высоких температурах разрушается с потерей 64 % массы.

Термогравиметрический анализ ацетата палладия (см. рис. 2, б), существующего в форме $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, позволил установить, что процесс пиролиза соли многоступенчатый. Деструкция ацетата палладия начинается при температурах выше 190 °С и полностью завершается по достижении 270 °С. Полная потеря массы составляет 51 %, что хорошо согласуется с теоретическим расчетом полного распада соли с образованием металлического палладия (52,6 %). Потеря массы исходного катализатора Pd/MN270 в области 30–120 °С (см. рис. 2, в) объясняется потерей остаточных количеств тетрагидрофурана, абсорбированного полимерной матрицей, использовавшегося в качестве растворителя в ходе синтеза, и следов воды. Сравнительный анализ ТГ-кри-

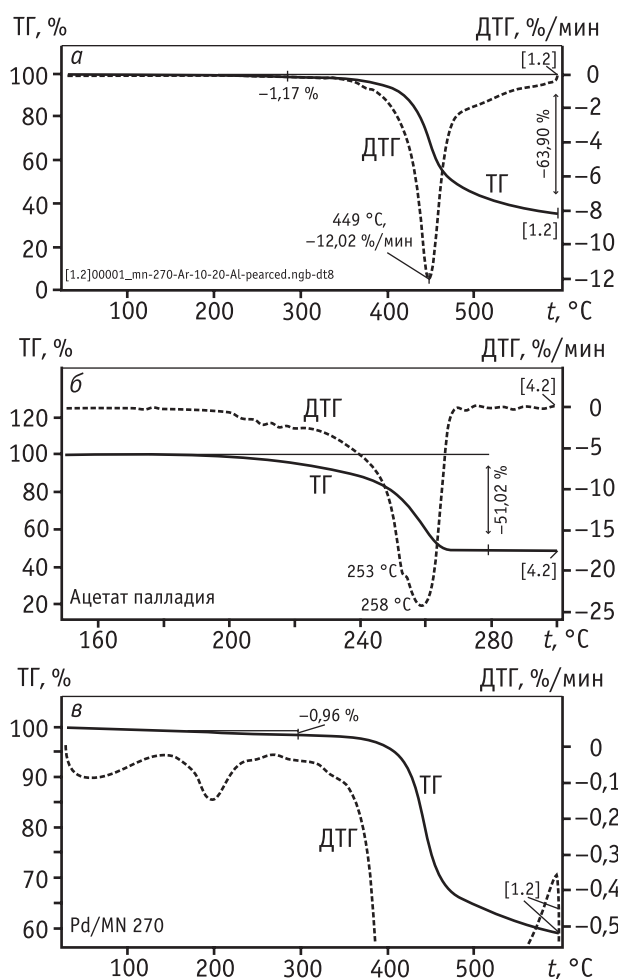


Рис. 2. ТГ-кривая MN270 (а), ацетата палладия (б), исходного катализатора 2%-Pd/MN270 (в)

вых ацетата палладия (см. рис. 2. б) и катализатора Pd/MN270 (см. рис. 2, в) показывает, что вся соль в полимере подвергается разложению в диапазоне температур от 190 до 240 °С. Потеря массы в области 253 и 258 °С в отличие от порошка чистой соли практически отсутствует.

Для выяснения природы различий в термогравиметрических данных прекурсора и каталитической системы были проведены РФЭС-исследования прекурсора, исходного Pd/MN270, термически обработанных в среде аргона образцов катализатора Pd/MN270 при температурах 200, 250, 300 и 325 °С и восстановленного водородом при 200 °С (рис. 3).

Из полученных данных (табл. 1) следует, что в чистом ацетате палладия присутствуют две формы углерода, характеризующиеся энергиями связи 1s подуровня углерода 285,0 и 288,7 эВ, которые относятся к метильным радикалам и карбоксильным группам ацетат-аниона в составе соли. Атомы кислорода в

Таблица 1

Энергии связи аналитических подуровней элементов в составе прекурсора (ацетат палладия) и полимерной матрицы (MN270) по данным РФЭС ($\pm 0,1$ эВ)

Наименование	C 1s, эВ	O 1s, эВ	Cl 2p _{3/2} , эВ	Pd, эВ			
				3d _{5/2}	3d _{3/2}	3p _{3/2}	3p _{1/2}
Ацетат палладия	285,0 288,7	532,1	—	338,4	343,7	535,2	562,6
MN270	285,0	532,9	200,6	—	—	—	—

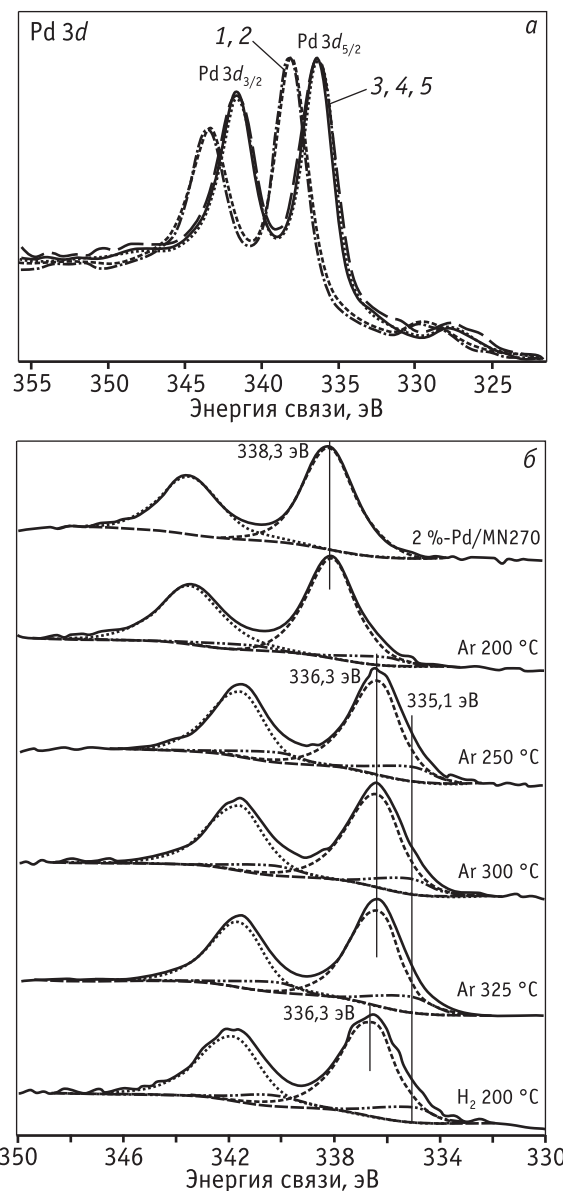


Рис. 3. Нормализованные спектры высокого разрешения Pd 3d для катализаторов (а): 1 – исходного, 2 – при 200 °С, 3 – при 250 °С, 4 – при 300 °С, 5 – при 325 °С и их модельное разложение (б)

Таблица 2

Зависимость содержания и химической природы палладия на поверхности катализаторов 2%-Pd/MN270 от температуры восстановления по данным РФЭС

№ п/п	Температура восстановления образца	Концентрация на поверхности, ат.%		Доля от общего содержания палладия		
				Pd ₃ (OAc) ₆	Pd кластеры	Pd наночастицы
		Pd	O	338,3 эВ	336,3 эВ	335,1 эВ
1	MN270	—	4,4	—	—	—
2	2%-Pd/MN270 исходный	2,1	6,8	100,0	0,0	0,0
3	200 °C Ar	2,0	6,8	91,8	8,2	0,0
4	250 °C Ar	1,6	4,3	0,0	85,4	14,6
5	300 °C Ar	1,4	4,1	0,0	86,8	13,2
6	325 °C Ar	1,6	4,4	0,0	85,3	14,7
7	200 °C H ₂	1,6	4,4	—	86,0*	14,0

* 336,6 эВ.

ацетате палладия в соответствии с его структурой химически эквивалентны, что приводит к одинаковому химическому состоянию O 1s 532,1 эВ. Энергии связи подуровней палладия в составе Pd₃(CH₃COO)₆, полученные в ходе исследования, приведены в табл. 1.

Поверхность подготовленной и измельченной до 60 мкм полимерной матрицы содержит, ат. %: 95,5 — углерод, 4,4 — кислород и 0,1 — хлор. Фотоэлектронный пик O 1s 532,9 эВ полимера может быть отнесен к связям типа C—O—C, O—C—O и C—OH [48, 49]. Энергия связи Cl 2p_{3/2} отвечает хлору в ароматическом кольце [50].

Исходный катализатор содержит на своей поверхности одну форму палладия, характеризующуюся энергией связи Pd 3d_{5/2} 338,3 эВ, характерную для ацетата палладия (табл. 2, строка 2). Энергии связи, полученные в ходе моделирования спектра высокого разрешения подуровней O 1s и Pd 3p, также указывают на это соединение (рис. 4). Вышесказанное позволяет заключить, что прекурсор не претерпел превращений в ходе синтеза катализатора Pd/MN270. Прогрев этого катализатора в токе аргона при 200 °C в течение часа приводит к частичному разрушению ацетата палладия с образованием соединения, характеризующегося энергией связи Pd 3d_{5/2} 336,3 эВ (см. табл. 2, строка 3). Повышение температуры обработки до 250 °C приводит к полному разрушению прекурсора и образованию форм палладия, отвечающих энергиям связи Pd 3d_{5/2} 336,3 и 335,1 эВ. Полная деструкция ацетата палладия на поверхности катализатора при 250 °C также подтверждает снижение поверхностного содержания кислорода до уровня и

энергии связи O 1s, соответствующего полимерной матрице (см. табл. 2, строка 1). Дальнейшее увеличение температуры обработки не приводит к изменению состава или соотношений полученных форм палладия (см. табл. 2, строки 4—6).

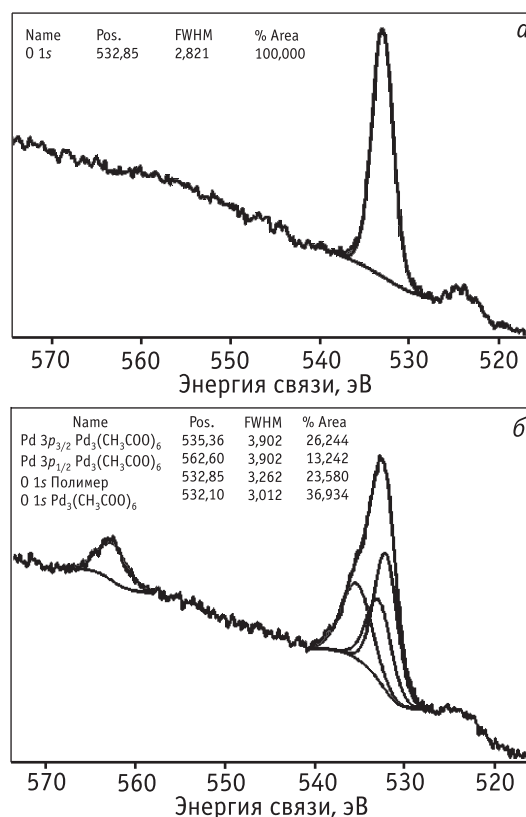


Рис. 4. Спектры высокого разрешения подуровней O 1s, Pd 3p и их модельное разложение: а — для подготовленного и измельченного носителя; б — для Pd/MN270

Компонент с энергией связи $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 335,1 эВ может быть отнесен к металлическим наночастицам палладия диаметром более 5 нм, в то время как компонент с энергией связи 336,3 эВ может быть отнесен к кластерам палладия Pd_n ($n = 7-13$) [41–43]. Формирование окисленных поверхностных слоев PdO на частицах палладия исключается в связи с полным удалением кислорода из состава ацетата палладия с поверхности катализатора и отсутствием в составе фотоэлектронной линии O 1s компонента с энергией связи 529,3 эВ (рис. 5), характерного для PdO [50]. Изменений состава поверхности полимерной матрицы в ходе синтеза и термической обработки Pd/MN270 не установлено.

Следует отметить, что повышение температуры обработки приводит к миграции палладия в объем полимера (см. табл. 2, строки 2–5), а увеличение поверхностного содержания палладия при обработке выше 300 °С связано с частичной деструкцией полимерной матрицы.

Проведенное для сравнения восстановление Pd/MN270 в токе водорода при 200 °С показало, что происходит полное разрушение ацетата палладия с образованием компактных частиц палладия ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ 335,1 эВ) и кластеров палладия ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ 336,6 эВ), состоящих из 4–7 атомов (см. табл. 2, строка 7) [41–43]. Меньший размер кластеров может быть обусловлен быстрым химическим восстановлением ацетата палладия водородом при более низких температурах, чем термическая деструкция ацетата палладия в аргоне, с дальнейшей их стабилизацией полимерной матрицей.

Таким образом, установлено, что в состав исходного Pd/MN270 палладий входит в виде ацетата пал-

ладия, полное разрушение которого с образованием кластеров и наночастиц палладия в отличие от чистой соли происходит при температурах несколько ниже 250 °С, что согласуется с данными термогравиметрии в среде аргона для этой каталитической системы. Отличие в температуре термической деструкции исходного ацетата палладия и распределенного в матрице сверхсшитого полистирола может быть объяснено тем, что в условиях синтеза катализатора в среде полимера и на его поверхности соль распределяется в виде наночастиц, а восстановленные катализаторы содержат наночастицы металлического палладия [47, 51, 52].

Каталитическое тестирование

Все образцы катализаторов (исходный 2%-Pd/MN270, восстановленные при разных температурах в аргоне и при 200 °С в водороде) были испытаны в реакции селективного гидрирования тройной связи ДМЭК (см. рис. 1).

Результаты каталитического тестирования исследуемых систем представлены в табл. 3. Из полученных данных следует, что каталитические системы с предварительно полностью восстановленным палладием демонстрируют большую активность и на 2,5 % более высокую селективность процесса гидрирования ДМЭК, чем промышленный катализатор Линдлара в тех же условиях. Наиболее низкую селективность и наиболее высокую скорость про-

Таблица 3

Результаты испытания каталитических систем в реакции гидрирования тройной связи ДМЭК при 90 °С в толуоле

№ п/п	Каталитическая система	Pd, ат. %	TOF*, с^{-1}	Селективность**, %
1	Pd/MN270	2,1	6,9	97,1
2	Pd/MN270 200 °С Ar	2,0	3,0	97,4
3	Pd/MN270 250 °С Ar	1,6	6,4	97,8
4	Pd/MN270 300 °С Ar	1,4	3,7	97,9
5	Pd/MN270 325 °С Ar	1,6	5,7	97,8
6	Pd/MN270 200 °С H_2	1,6	4,7	97,5
7	2%-Pd/ CaCO_3 катализатор Линдлара	–	2,4	95,3

* TOF (частота оборотов катализатора) = $\text{C(ДМЭК)} \cdot \text{конверсия} / (\text{C(Pd)} \cdot \text{время})$.
 ** При конверсии субстрата 95 %.

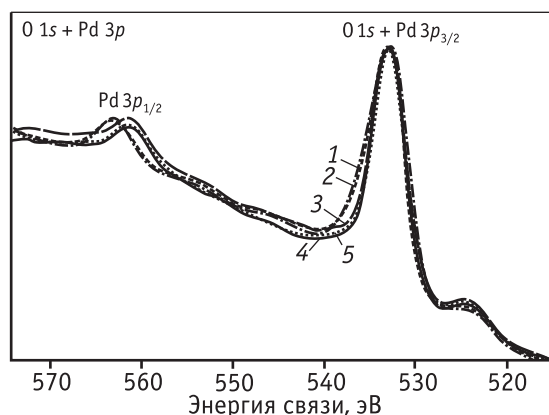


Рис. 5. Нормализованные спектры высокого разрешения фотоэлектронных линий O 1s и Pd 3p для катализаторов: исходного – 1; восстановленных в аргоне: 2 – при 200 °С; 3 – при 250 °С; 4 – при 300 °С; 5 – при 325 °С

цесса из представленных полимерстабилизированных систем демонстрирует исходный катализатор Pd/MN270, не прошедший предварительной подготовки, восстановление которого проходило только в жидкой среде непосредственно перед реакцией. Для каталитических систем, полностью восстановленных термическим разрушением прекурсора (см. табл. 3 строки 3–5) наблюдается более высокая селективность процесса (97,8–97,9 %) вне зависимости от температуры обработки в интервале температур 250–325 °C.

Заключение

В ходе исследования было показано, что ацетат палладия, распределенный в сверхсшитом полистироле в виде наноструктурированной фазы, подвергается термической декомпозиции при более низкой температуре, чем в случае чистой порошкообразной соли. При этом формируется значительное количество кластеров палладия состава Pd₇–Pd₁₀, часть из которых агрегирует в наночастицы. Преобладание на поверхности катализаторов, восстановленных термически или водородом в газовой фазе, кластеров палладия, включающих 7–10 атомов, над наночастицами палладия может быть обусловлено стабилизирующим действием полимерной матрицы, перпятствующей миграции кластеров.

Вне зависимости от способа восстановления каталитическая система Pd/MN270 проявляет более высокую активность, и наблюдается более высокая селективность процесса гидрирования ДМЭК, чем в случае с традиционным промышленным катализатором Линдляра.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(контракт 12-03-31801).*

Литература

1. Thomas J.M., Thomas W.J. (Eds.), Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, 1997.
2. Chen M.S., Goodman D.W. // Science 306 (2004) 252.
3. Freund H.-J. // Top. Catal. 48 (2008) 137.
4. Frank M., Baumer M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3723.
5. Baron M., Bondarchuk O., Stacchiola D., Shaikhutdinov S., Freund H.J. // J. Phys. Chem. C 113 (2009) 6042.
6. Eppler A.S., Rupprechter G., Gucci L., Somorjai G.A. // J. Phys. Chem. B 101 (1997) 9973.
7. Johaneck V., Laurin M., Hoffmann J., Schauerermann S., Grant A.W., Kasemo B., Libuda J., Freund H.J. // Surf. Sci. 561 (2004) L 218.
8. Somorjai G.A. // Appl. Surf. Sci. 121 (1997) 1.
9. Song Z., Hrbek J., Osgood R. // Nano Lett. 5 (2005) 1327.
10. Gross E., Asscher M., Lundwall M., Goodman D.W. // J. Phys. Chem. C 111 (2007) 16197.
11. King J.S., Wittstock A., Biener J., Kucheyev S.O., Wang Y.M., Baumann T.F., Giri S., Hamza A.V., Baeumer M., Bent S.F. // Nano Lett. (2008) 2405.
12. Benz L., Tong X., Kemper P., Lilach Y., Kolmakov A., Metiu H., Bowers M.T., Buratto S.K. // J. Chem. Phys. 122 (2005) 081102.
13. Tong X., Benz L., Kemper P., Metiu H., Bowers M.T., Buratto S.K. // J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 13516.
14. Baeck S.H., Jaramillo T.F., Stucky G.D., McFarland E.W. // Nano Lett. 2 (2002) 831.
15. Baeck S.H., Jaramillo T.F., Kleinman-Shwarsetein A., McFarland E.W. // Meas. Sci. Technol. 16 (2005) 54.
16. Zoval J.V., Lee J., Gorer S., Penner R.M. // J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1166.
17. Stiger R.M., Gorer S., Craft B., Penner R.M. // Langmuir 15 (1999) 790.
18. Zhang L., Fang Z., Zhao G.C., Wei X.W. // Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008) 746.
19. Narayanan R., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5726.
20. Yamamuro S., Sumiyama K. // Chem. Phys. Lett. 418 (2006) 166.
21. Haruta M. // Catal. Today 36 (1997) 153.
22. Hutchings G.J. // Gold Bull. 37 (2004) 3.
23. Akita T., Okumura M., Tanaka K., Tsubota S., Haruta M. // J. Electron Microsc. 52 (2003) 119.
24. Ichikawa M. in: H.P.D.D. Eley, P.B. Weisz (Eds.), Advances in Catalysis, Academic Press Inc, San Diego, 1992.
25. Cuenya B.R. // Thin Solid Films 518 (2010) 3127–3150.
26. Kiwi-Minsker L., Crespo-Quesada M. // Top. Catal. 55 (2012) 486.
27. Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W.-D. // Chem. Phys. 262 (2000) 189.
28. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // Chem. Lett. (1987) 405.
29. Haruta M. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 7 (2004) 163.
30. Valden M., Lai X., Goodman D.W. // Science 281 (1998) 1647.
31. Jaramillo T.F., Baeck S.H., Roldan Cuenya B., McFarland E.W. // J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7148.
32. Campbell C.T., Parker S.C., Starr D.E. // Science 298 (2002) 811.

33. Lee S., Fan C., Wu T., Anderson S. // J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 5682.
34. Shaikhutdinov S.K., Meyer R., Naschitzki M., Baumer M., Freund H.J. // Catal. Lett. 86 (2003) 211.
35. Bronstein L.M., Goerigk G., Kostylev M., Pink M., Khotina I.A., Valetsky P.M., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M. G., Bykov A.V., Lakina N.V., Spontak R.J. // J. Phys. Chem. B 108 (2004) 18234–18242.
36. Bronstein L.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers. Nanoparticles and Catalysis (Ed.: D. Astru), Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007) 93–127.
37. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц // Успехи химии. 2004. 73. С. 542–557.
38. Semagina N.V., Sulman E.M., Matveeva V.G., Bykov A.V., Sidorov S.N., Dubrovina L.V., Valetsky P.M., Kiselyova O.I., Khokhlov A.R., Stein B., Bronstein L.M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 208 Iss 1–2 (2004) 273–284.
39. Croy J.R., Mostafa S., Hickman L., Heinrich H., Cuenya B.R. // J. Appl. Catal. A, 350 (2008) 207–216.
40. Ono L.K., Sudfeld D., Roldan Cuenya B. // Surf. Sci., 600, (2006) 5041–5050.
41. Wu T., Kaden W.E., Kunkel W.A., Anderson S.L. // Surface Science 603 (2009) 2764–2770.
42. Shaikhutdinov S., Heemeier M., Hoffmann J., Meusel I., Richter B., Baumer M., Kuhlbeck H., Libuda J., Freund H.-J., Oldman R., Jackson S.D., Konvicka C., Schmid M., Varga P. // Surf. Sci. 501 (2002) 270.
43. Penner S., Bera P., Pedersen S., Ngo L.T., Harris J.J.W., Charles T. Campbell // J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24577–24584.
44. Wertheim G.K., DiCenzo S.B., Youngquist S.E. // Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2310.
45. Wertheim G.K., DiCenzo S.B. // Phys. Rev. B 37 (1988) 844.
46. Kuhrt C., Harsdorff M. // Surf. Sci. 245 (1991) 173.
47. Sulman E.M., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Tyamina I.Yu., Sidorov A.I., Bykov A.V., Demidenko G.N., Stein B.D., Bronstein L.M. // Top Catal 55 (2012) 492–497.
48. Briggs D. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS // Cambridge University Press, 1998. 198 c.
49. Penner N.A., Nesterenko P.N. // Anal. Commun., 1999, 36, 199–201
50. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003): <http://srdata.nist.gov/xps>.
51. Doluda V.Y., Tsvetkova I.B., Bykov A.V., Matveeva V.G., Sidorov A.I., Sulman M.G., Valetsky P.M., Stein B.D., Sulman E.M., Bronstein L.M. // Green Process Synth 2 (2013) 25–34.
52. Matveeva V.G., Valetskii P.M., Sul'man M.G., Bronshtein L.M., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Gavrilenko A.V., Nikoshvili L.Zh., Bykov A.V., Grigor'ev M.V., Sul'man E.M. // Catalysis in Industry 3(3) (2011). 260–270.

Илья Иосифович Моисеев. К 85-летию со дня рождения

15 марта 2014 г. исполнилось 85 лет Илье Иосифовичу Моисееву — академику РАН (1992 г.), главному научному сотруднику Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (с 1963 г.), профессору кафедры общей и неорганической химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (с 2003 г.).

Академик И.И. Моисеев известен российской и мировой научной общественности как крупнейший ученый в области координационной химии переходных металлов, один из основоположников металлокомплексного катализа — важнейшего направления в современной химии. Он является автором пионерских исследований по катализу жидкофазных реакций соединениями переходных металлов, синтезу новых координационных соединений, конструированию эффективных каталитических систем. И.И. Моисеевым созданы основы современных промышленных процессов получения ацетальдегида из этилена, муравьиной кислоты из СО и воды, 2-этилантахинона;



найдена новая реакция производства моторного топлива из растительного сырья — восстановительная дегидратация спиртов. Его именем названа открытая им реакция получения винилацетата окислением этилена в уксусной кислоте.

И.И. Моисеев — автор более 550 научных работ, 80 патентов и авторских свидетельств. В 1994 г. И.И. Моисеев избран действительным членом Academia Europaea (Лондон), в 1996 г. — Academia Scientiarum et Artium

Europaea (Вена), Академии наук, искусств и литературы (Париж).

И.И. Моисеев — вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева, член бюро Научного совета по катализу ОХНМ РАН; активно работает в редакциях ведущих отечественных и зарубежных журналов. Заслуги И.И. Моисеева отмечены многими российскими и международными наградами и премиями. Сердечно поздравляем Илью Иосифовича с 85-летием, желаем крепкого здоровья, новых книг и статей.