

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

На правах рукописи

Сальников Олег Георгиевич

**Применение метода индуцированной параводородом поляризации ядер для
исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций
гидрирования**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Ковтунов Кирилл Викторович

Новосибирск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1. Физико-химические основы метода индуцированной параводородом поляризации ядер.....	9
1.1. Спиновые изомеры водорода.....	9
1.2. Индуцированная параводородом поляризация ядер	12
2. Применение эффектов ИППЯ в гомогенном и гетерогенном катализе.....	15
2.1. ИППЯ в реакциях металлокомплексов и гомогенном катализе.....	15
2.2. ИППЯ в гетерогенном катализе	22
3. Применение ИППЯ для усиления сигнала ЯМР.....	34
3.1. Перенос индуцированной параводородом поляризации на гетероядра	34
3.2. Получение гиперполяризованных контрастных агентов и биомолекул с помощью ИППЯ	36
4. Краткий обзор изученных в работе гетерогенных каталитических реакций.....	39
4.1. Селективное гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.....	39
4.2. Гидродесульфуризация тиофена	41
4.3. Гидрирование ароматических углеводородов	42
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44
1. Материалы и реактивы	44
2. Методики приготовления катализаторов.....	44
3. Оборудование и методики для характеристики катализаторов.....	47
4. Методики получения параводорода	49
5. Методики проведения каталитических и ЯМР экспериментов.....	49
6. Моделирование спектров ЯМР	54
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	56
1. Исследование механизмов гетерогенных каталитических реакций методом ИППЯ	56
1.1. Исследование механизмов гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений	56

1.2. Исследование механизма гидродесульфуризации тиофена	66
1.3. Исследование механизма гидрирования шестичленных циклических углеводов	70
1.4. Исследование механизмов гидрирования фурана и дигидрофуранов.....	79
2. Исследование кинетики гетерогенных каталитических реакций с помощью ИППЯ	90
2.1. Определение порядка реакции по водороду для парного и непарного присоединения водорода к пропилену.....	90
2.2. Определение энергии активации реакции гидрирования пропина по парному и непарному пути присоединения водорода	94
3. Исследование парного пути присоединения водорода на новых гетерогенных каталитических системах	100
3.1. Парное присоединение молекулярного водорода на одноатомных золотосодержащих катализаторах	100
3.2. Селективное гидрирование алкинов на медных катализаторах.....	102
4. Парное присоединение водорода на гетерогенных катализаторах для получения гиперполяризованных биомолекул	108
4.1. Получение гиперполяризованного этанола.....	108
4.2. Перенос на ядра ^{13}C полученной с помощью парного присоединения параводорода на гетерогенных катализаторах гиперполяризации	114
ВЫВОДЫ.....	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	124
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А. УЧЁТ РЕЛАКСАЦИИ 2,3-ДИГИДРОФУРАНА.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	153
БЛАГОДАРНОСТИ	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из наиболее информативных физических методов, используемых в химии. ЯМР-спектроскопия широко применяется для установления структуры химических соединений и изучения механизмов химических реакций. Также спектроскопия ЯМР имеет огромное значение для биологических и медицинских исследований. Так, метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) является незаменимым инструментом в современной медицинской практике для диагностики различных патологий.

Главной проблемой спектроскопии ЯМР является низкая чувствительность метода, обусловленная малой разностью между энергиями ядерных спиновых уровней, переходы между которыми детектируются в спектроскопии ЯМР. Это приводит к малой разности заселённостей ядерных спиновых уровней. Например, для протонов разность заселённостей в типичном для ЯМР магнитном поле 9.4 Тл составляет $3.2 \cdot 10^{-5}$, что означает, что только одно ядро ^1H из 31000 вносит вклад в интенсивность наблюдаемого сигнала в спектре ЯМР. В МРТ низкая чувствительность не позволяет улучшить пространственное разрешение, что существенно ограничивает возможности данного метода для диагностики патологий внутренних органов, а также для *in situ* исследования протекания химических реакций и процессов массопереноса.

В связи с этим разработка методов усиления сигнала ЯМР является крайне важной задачей. Аппаратурные способы увеличения интенсивности сигнала ЯМР, такие как увеличение магнитного поля и использование криодатчиков, позволяют достичь не более чем пятикратного усиления сигнала по сравнению с наиболее распространёнными в настоящее время спектрометрами ЯМР с магнитным полем 7.1–11.7 Тл и стандартными датчиками [1]. Поэтому наиболее перспективными для значительного усиления сигнала ЯМР являются методики гиперполяризации, позволяющие увеличить разность заселённостей ядерных спиновых уровней и интенсивность сигнала ЯМР на несколько порядков [1, 2]. Одним из таких методов является индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) [3, 4].

Метод ИППЯ основан на использовании спиновой корреляции двух атомов водорода, присутствующей в молекуле параводорода – спиновом изомере молекулы H_2 с нулевым суммарным ядерным спином. Однако вследствие того, что параводород имеет нулевой спин, он не даёт сигнала в спектре ЯМР. Для того чтобы использовать параводород для увеличения интенсивности сигнала ЯМР, необходимо нарушить магнитную эквивалентность двух спинов

атомов водорода, например, введя H_2 в реакцию гидрирования какого-либо ненасыщенного соединения. При этом реакция должна протекать по механизму парного присоединения водорода, когда в молекуле продукта оказываются два атома H из одной и той же молекулы водорода. В этом случае наблюдается значительное усиление сигнала ЯМР, теоретически вплоть до 10^4 – 10^5 раз, что существенно расширяет возможности метода [5]. Важно, что усиление сигнала ЯМР, получаемое за счёт использования параводорода, делает возможным детекцию нестабильных интермедиатов и побочных продуктов реакций с участием водорода, что позволяет изучать механизмы этих реакций [4]. Кроме того, сам факт наблюдения эффектов ИППЯ в спектрах ЯМР указывает на существование пути образования соответствующего интермедиата и/или продукта реакции, включающего стадию парного присоединения водорода. Важно, что эффекты ИППЯ можно наблюдать не только в гомогенных реакциях с участием металлокомплексов, где протекание парного присоединения водорода является ожидаемым и впервые было обнаружено, но и в гетерогенных каталитических реакциях, в том числе и в реакциях с использованием нанесённых металлических катализаторов [6]. Поэтому метод ИППЯ можно использовать для получения новой уникальной информации о механизмах гетерогенных каталитических реакций [7].

ИППЯ в гетерогенных каталитических реакциях также представляет большой интерес как метод получения гиперполяризованных контрастных агентов для МРТ, в том числе и в газовой фазе [8]. Важно, что при использовании гетерогенных катализаторов гидрирования отделение катализатора от гиперполяризованного продукта реакции провести значительно легче, чем в случае использования гомогенных катализаторов, которые в большинстве являются токсичными. Таким образом, развитие методик получения гиперполяризованных соединений с помощью гетерогенного гидрирования параводородом является важным и актуальным. Однако парное присоединение водорода не является основным путём реакции гидрирования на нанесённых металлических катализаторах, что приводит к гораздо менее существенному по сравнению с гомогенными катализаторами усилению сигнала ЯМР. В связи с этим важной задачей является поиск эффективных гетерогенных катализаторов гидрирования, одновременно имеющих высокую каталитическую активность и обеспечивающих высокую долю парного присоединения водорода, а также исследование факторов, влияющих на эти свойства катализатора.

Целями данной диссертационной работы являлись получение новой фундаментальной информации о механизмах и кинетике гетерогенных каталитических реакций гидрирования и гидродесульфуризации с помощью метода индуцированной параводородом поляризации ядер, изучение парного присоединения водорода на новых гетерогенных каталитических системах, а

также установление возможности получения гиперполяризованных биосовместимых соединений с помощью парного присоединения параводорода на гетерогенных катализаторах гидрирования.

Научная новизна. В данной работе метод индуцированной параводородом поляризации ядер был впервые применён для исследования механизмов реакций гетерогенного гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, шестичленных циклических углеводов, фурана и дигидрофуранов, а также гидродесульфуризации тиофена. Были установлены особенности механизмов протекания этих реакций.

Также метод ИППЯ был впервые применён для исследования кинетических закономерностей протекания парного присоединения водорода по сравнению с непарным присоединением на гетерогенных катализаторах (на примере реакций гидрирования пропилена и пропина).

Впервые было показано, что парное присоединение водорода может протекать на катализаторах с наночастицами меди в качестве активного компонента. Исследовано влияние модифицирования поверхности таких катализаторов трициклогексилфосфином на активность и селективность катализатора в газофазном гидрировании алкинов, включая селективность парного присоединения водорода.

Впервые показана возможность получения гиперполяризованного этанола с помощью парного присоединения параводорода на гетерогенных катализаторах гидрирования. Данный подход позволяет непрерывно получать гиперполяризованный этанол в водном растворе без необходимости отделения катализатора.

Впервые показана возможность переноса гиперполяризации, полученной за счёт парного присоединения параводорода на нанесённых металлических катализаторах, с ядер ^1H на ядра ^{13}C . Данный подход можно использовать для получения растворов гиперполяризованных по ядрам ^{13}C соединений как в органических растворителях, так и в воде, что расширяет применимость метода ИППЯ.

Практическая значимость. Полученная новая информация о механизмах реакций гидрирования может быть использована для разработки эффективных катализаторов промышленно важных процессов. Гидрирование ненасыщенных кислородсодержащих соединений параводородом представляет интерес как потенциальный способ получения гиперполяризованных биосовместимых контрастных агентов для МРТ. Исследование парного присоединения водорода на новых гетерогенных каталитических системах важно для поиска эффективных катализаторов, обеспечивающих высокую парность присоединения водорода в

совокупности с высокой каталитической активностью, что в дальнейшем может быть использовано для разработки на их основе способов получения гиперполяризованных контрастных агентов в газовой и жидкой фазах. Разработка способов получения чистых гиперполяризованных контрастных агентов с помощью парного присоединения параводорода на гетерогенных каталитических системах, а также установление возможности переноса гиперполяризации с протонов на гетероядра имеет непосредственную практическую направленность на потенциальные приложения в биомедицинских исследованиях.

На защиту выносятся:

- Исследование механизмов реакций гидрирования акролеина, кротового альдегида, ацетона и пропаналя с помощью метода индуцированной параводородом поляризации ядер.
- Исследование механизма гидродесульфурзации тиофена методом ИППЯ.
- Исследование механизма гидрирования шестичленных циклических углеводов (бензола, циклогексена, 1,3-циклогексадиена, 1,4-циклогексадиена) методом индуцированной параводородом поляризации ядер.
- Исследование механизма гидрирования фурана, 2,3-дигидрофурана, 2,5-дигидрофурана методом ИППЯ.
- Определение порядка реакции по водороду для парного и непарного присоединения водорода к пропилену на катализаторе Pt/Al₂O₃.
- Определение энергий активации для парного и непарного присоединения водорода к пропилену на палладиевом катализаторе, нанесённом на алюмосиликатное стекловолокно.
- Определение парности присоединения водорода на катализаторе с одиночными атомами или небольшими кластерами золота, нанесёнными на многостенные углеродные нанотрубки.
- Установление возможности парного присоединения водорода на нанесённых медных катализаторах, а также установление влияния модификации поверхности катализатора Cu/SiO₂ трициклогексилфосфином на активность и селективность катализатора в газофазном гидрировании алкинов, включая селективность парного присоединения водорода.
- Установление возможности получения гиперполяризованного этанола с помощью парного присоединения параводорода к винулацетату на гетерогенном катализаторе с последующим растворением гиперполяризованного этилацетата в водном растворе щёлочи.

- Перенос с ядер ^1H на ядра ^{13}C гиперполяризации, полученной с помощью парного присоединения параводорода на нанесённых металлических катализаторах, и получение растворов ^{13}C -гиперполяризованного этилацетата в органических растворителях и в воде.

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

Апробация работы. Основные результаты по теме работы изложены в 11 статьях, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, а также в 11 тезисах докладов международных и российских конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, посвящённых соответственно обзору литературы, описанию проведения экспериментов, и описанию результатов и их обсуждению, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка работ, опубликованных по теме диссертации, списка литературы и двух приложений. Полный объём диссертации составляет 165 страниц с 84 рисунками и 18 таблицами. Список литературы содержит 250 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы состоит из четырёх разделов. В первом разделе рассмотрены физико-химические основы метода индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Во втором разделе рассмотрено применение метода ИППЯ в исследовании реакций металлокомплексов с водородом, в гомогенном и гетерогенном катализе. В третьем разделе рассмотрены подходы к переносу индуцированной параводородом поляризации с ядер ^1H на гетероядра и применение ИППЯ для получения перспективных гиперполяризованных контрастных агентов для МРТ. В четвёртом разделе представлен краткий обзор некоторых каталитических реакций, изученных в данной работе.

1. Физико-химические основы метода индуцированной параводородом поляризации ядер

1.1. Спиновые изомеры водорода

Существование двух спиновых изомеров молекулярного водорода – ортоводорода и параводорода с полными ядерными спинами 1 и 0 соответственно – было предсказано в самом начале становления квантовой механики [9, 10]. Вскоре после этого Бонхоффер и Хартек смогли выделить параводород, а также показать возможность орто-пара конверсии спиновых изомеров водорода [11].

Полная волновая функция молекулы водорода выражается как

$$\psi = \psi_{\text{п}}\psi_{\text{в}}\psi_{\text{к}}\psi_{\text{э}}\psi_{\text{я}} \quad (1)$$

где $\psi_{\text{п}}$ – поступательная, $\psi_{\text{в}}$ – вращательная, $\psi_{\text{к}}$ – колебательная, $\psi_{\text{э}}$ – электронная, $\psi_{\text{я}}$ – ядерная спиновые волновые функции. Поскольку ядра ^1H являются фермионами (имеют спин $S_I = 1/2$), то по принципу Паули полная волновая функция молекулы водорода должна быть антисимметрична относительно перестановки атомов H. $\psi_{\text{п}}$ и $\psi_{\text{к}}$, а также $\psi_{\text{э}}$ для невозбуждённого электронного состояния молекулы водорода являются симметричными, следовательно, антисимметричным должно быть произведение $\psi_{\text{в}}\psi_{\text{я}}$. Вращательные волновые функции $\psi_{\text{в}}$ с чётными значениями волнового числа $J = 0, 2, 4, \dots$ являются симметричными, а с нечётными $J = 1, 3, 5, \dots$ – антисимметричными относительно перестановки. Симметрия ядерной спиновой волновой функции $\psi_{\text{я}}$ определяется состоянием ядерных спинов. Для двух спинов с $S_I = 1/2$ возможно четыре состояния с различными проекциями ядерных спинов: $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$. Состояния $|\alpha\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ являются симметричными относительно перестановки, в то время как состояния $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$ не являются ни симметричными, ни антисимметричными. Однако их линейная комбинация может дать симметричное состояние $|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle$ и антисимметричное

состояние $|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle$. Таким образом, нормированный базис ядерных спиновых состояний молекулы водорода состоит из четырёх функций:

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

Функции $|T_+\rangle$, $|T_0\rangle$ и $|T_-\rangle$ симметричны относительно перестановки и соответствуют триплетному состоянию, реализующемуся при нечётных значениях волнового числа J . Функция $|S_0\rangle$ антисимметрична относительно перестановки и соответствует синглетному состоянию, реализующемуся при чётных значениях J . Таким образом, для молекулы водорода существует два спиновых изомера – ортоводород ($o\text{-H}_2$, триплетное состояние) и параводород ($p\text{-H}_2$, синглетное состояние). Соотношение между концентрациями этих изомеров в состоянии термодинамического равновесия определяется отношением вращательных статсумм

$$\frac{N_{\text{пара}}}{N_{\text{орто}}} = \frac{q_{\text{rot}, J=0,2,\dots}(T)}{q_{\text{rot}, J=1,3,\dots}(T)} \quad (3)$$

Вращательная статсумма q_{rot} двухатомной молекулы зависит от температуры T как

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right), \quad (4)$$

где θ_{rot} – характеристическая температура вращения:

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} \quad (5)$$

Здесь h – постоянная Планка, I – момент инерции молекулы, k_B – константа Больцмана. Таким образом, для молекулы водорода $\theta_{\text{rot}} = 87.570$ К [4]. В результате, с учётом вырождения по спину, соотношение пара- и ортоводорода в термодинамическом равновесии определяется формулой

$$\frac{N_{\text{пара}}}{N_{\text{орто}}} = \frac{\sum_{J=0,2,\dots} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right)}{3 \sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right)} \quad (6)$$

Отсюда численным расчётом можно получить, что при комнатной температуре (298 К) равновесное соотношение концентраций параводорода и ортоводорода с высокой точностью равно 1 : 3, что соответствует доле параводорода 25%. При температуре жидкого азота (77 К) это соотношение меняется до ~1 : 1, что соответствует ~50%-ной доле параводорода. Зависимость равновесной доли параводорода от температуры представлена на рисунке 1.

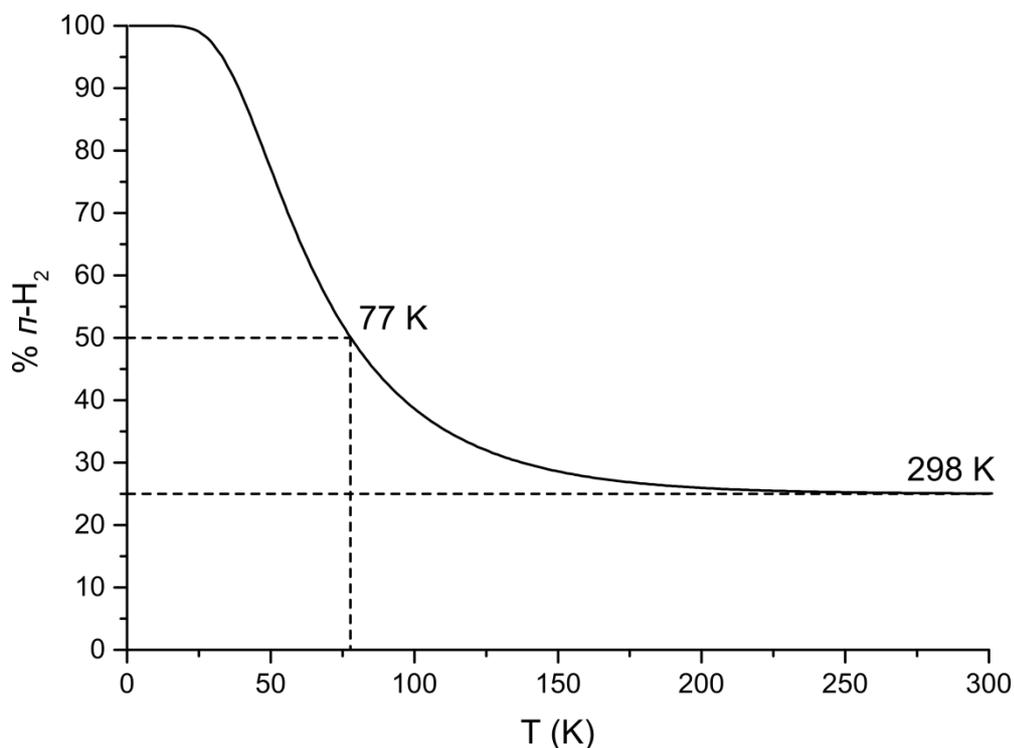


Рисунок 1. Зависимость процентного содержания параводорода в его равновесной смеси с ортоводородом от температуры, рассчитанная по формуле (6).

Стоит отметить, что в обычных условиях орто-пара конверсия водорода происходит крайне медленно из-за запрета перехода между триплетным и синглетным состояниями по квантово-механическим правилам отбора [4]. Таким образом, если обогатить водород одним из его спиновых изомеров, то такую смесь можно хранить достаточно длительное время без обратной конверсии до термодинамически равновесного состояния. В то же время в присутствии парамагнитных веществ, таких, как гидратированный оксид железа или активированный уголь, запрет на переход между триплетным и синглетным состояниями снимается из-за взаимодействия с неоднородным магнитным полем от парамагнитного катализатора [12]. Это позволяет легко обогащать водород пара-изомером, пропуская его через слой парамагнитного катализатора орто-пара конверсии при пониженных температурах [11]. Стоит отметить, что орто-пара конверсия водорода протекает и в присутствии катализаторов, на которых происходит диссоциативная хемосорбция водорода, например, таких как нанесённые металлические катализаторы и некоторые комплексы переходных металлов [13]. Данное явление нерационально использовать для обогащения водорода пара-изомером, однако его стоит иметь в виду при проведении экспериментов с использованием индуцированной параводородом поляризации ядер [14].

1.2. Индуцированная параводородом поляризация ядер

Впервые эффекты индуцированной параводородом поляризации ядер были обнаружены в первой половине 1980-х годов при исследовании взаимодействия комплексов переходных металлов с водородом методом ^1H ЯМР [15, 16]. Эти эффекты проявлялись в антифазной (абсорбционно-эмиссионной) форме некоторых сигналов в спектрах ^1H ЯМР. На тот момент такую форму линий можно было объяснить только мультиплетной химической поляризацией ядер (ХПЯ), которая может наблюдаться в том случае, если реакция протекает через образование симметричной радикальной пары [17]. Поэтому авторы работ [15, 16] придерживались такой интерпретации экспериментальных данных, несмотря на то, что наблюдаемые эффекты не полностью соответствовали теории ХПЯ, а также довольно плохо воспроизводились [17]. Данная проблема была решена после публикации Бауэрса и Уайтекампа в 1986 году, в которой было теоретически показано, что гидрирование параводородом ненасыщенных соединений может приводить к значительному усилению сигнала ЯМР в том случае, если в одной молекуле продукта реакции оказываются два атома из одной и той же молекулы параводорода [18]. В работах [15, 16] часть образцов (ампул с растворами исследуемых комплексов в атмосфере водорода) готовилась заранее и хранилась некоторое время в жидком азоте для предотвращения самопроизвольного протекания реакций металлокомплексов с H_2 , которые изучали авторы. Благодаря присутствию в растворе металлокомплексов, способных координировать водород, в этих условиях происходила частичная конверсия ортоводорода в параводород в соответствии с положением термодинамического равновесия между ними при температуре жидкого азота. Поэтому при последующем нагревании образцов металлокомплексы реагировали с водородом, обогащённым пара-изомером, что, в соответствии с предсказанием Бауэрса и Уайтекампа, приводило к возникновению антифазных сигналов продуктов взаимодействия исходных металлокомплексов с H_2 в спектрах ЯМР. Экспериментальное подтверждение предсказанного в работе [18] эффекта было независимо опубликовано в 1987 году двумя группами учёных на примере реакций гомогенного гидрирования ненасыщенных органических соединений (акрилонитрила, стирола и др.) на металлокомплексных катализаторах [3, 19]. Бауэрс и Уайтекамп предложили для нового эффекта акроним PASADENA (Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment) [3], а Эйзенберг с соавторами предложили акроним PHIP (Para Hydrogen Induced Polarization) [19]. В настоящее время за этим эффектом закрепился более короткий акроним PHIP (в русскоязычной литературе принято название «индуцированная параводородом поляризация ядер», сокращённо ИППЯ), а акронимом PASADENA называют тип эффектов ИППЯ, при котором реакция гидрирования протекает непосредственно внутри спектрометра

ЯМР (т.е. в сильном магнитном поле). Другой тип эффектов ИППЯ, при котором реакция гидрирования протекает в слабом магнитном поле, после чего продукт реакции адиабатически переносится в сильное магнитное поле спектрометра ЯМР для регистрации спектра, был открыт годом позже и получил название ALTADENA (Adiabatic Longitudinal Transport After Dissociation Engenders Nuclear Alignment) [20].

Простейшее описание эффектов ИППЯ основано на рассмотрении заселённостей ядерных спиновых уровней [21]. В качестве примера можно взять систему двух слабосвязанных спинов А и Х (АХ-систему), моделирующую спиновую систему продукта присоединения молекулы водорода к какому-либо несимметричному ненасыщенному соединению (см. рисунок 2). В случае термической поляризации уровни, соответствующие состояниям $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ будут лишь незначительно отличаться по заселённости, так как разность энергий этих состояний в типичных для ЯМР магнитных полях невелика [2]. В соответствии с распределением Больцмана, относительная разность заселённостей будет составлять $\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} . В спектре ^1H ЯМР в случае термической поляризации будут наблюдаться два дублета (см. рисунок 2а). При использовании параводорода в условиях эксперимента PASADENA, то есть когда реакция гидрирования протекает в сильном магнитном поле, преимущественно будут заселяться состояния $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$, соответствующие спиновой волновой функции параводорода. Это приведёт к тому, что в спектре ^1H ЯМР будут наблюдаться два антифазных абсорбционно-эмиссионных дублета (см. рисунок 2б). Кроме того, из-за неравновесной заселённости состояний $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$ интенсивность сигналов ЯМР в этом случае будет значительно выше, чем при термической поляризации. Если же проводится эксперимент ALTADENA, когда реакция гидрирования параводородом протекает в слабом (например, в Земном) магнитном поле, а затем продукт реакции адиабатически переносится в сильное магнитное поле, в котором детектируется сигнал ЯМР, то формирование спиновой системы происходит в слабом магнитном поле. В этих условиях система является сильно связанной, и её собственными функциями являются функции $|T_+\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_-\rangle$ и $|S_0\rangle$. При этом преимущественно будет заселено состояние $|S_0\rangle$, соответствующее спиновой волновой функции параводорода. В процессе переноса в сильное магнитное поле спиновая система постепенно превращается в АХ-систему, при этом, поскольку перенос осуществляется адиабатически, изменения заселённостей спиновых уровней не происходит. В результате в сильном магнитном поле преимущественно заселённым оказывается только одно из состояний $|\alpha\beta\rangle$ или $|\beta\alpha\rangle$ в зависимости от знака константы спин-спинового взаимодействия, что приводит к наблюдению в спектре ^1H ЯМР двух интенсивных сигналов – абсорбционного и эмиссионного (см. рисунок 2в). Стоит отметить, что приведённое здесь описание эффектов ИППЯ на основании заселённостей

ядерных спиновых уровней является упрощённым. Более полное описание основано на рассмотрении матрицы плотности [4], что выходит за рамки данной диссертации.

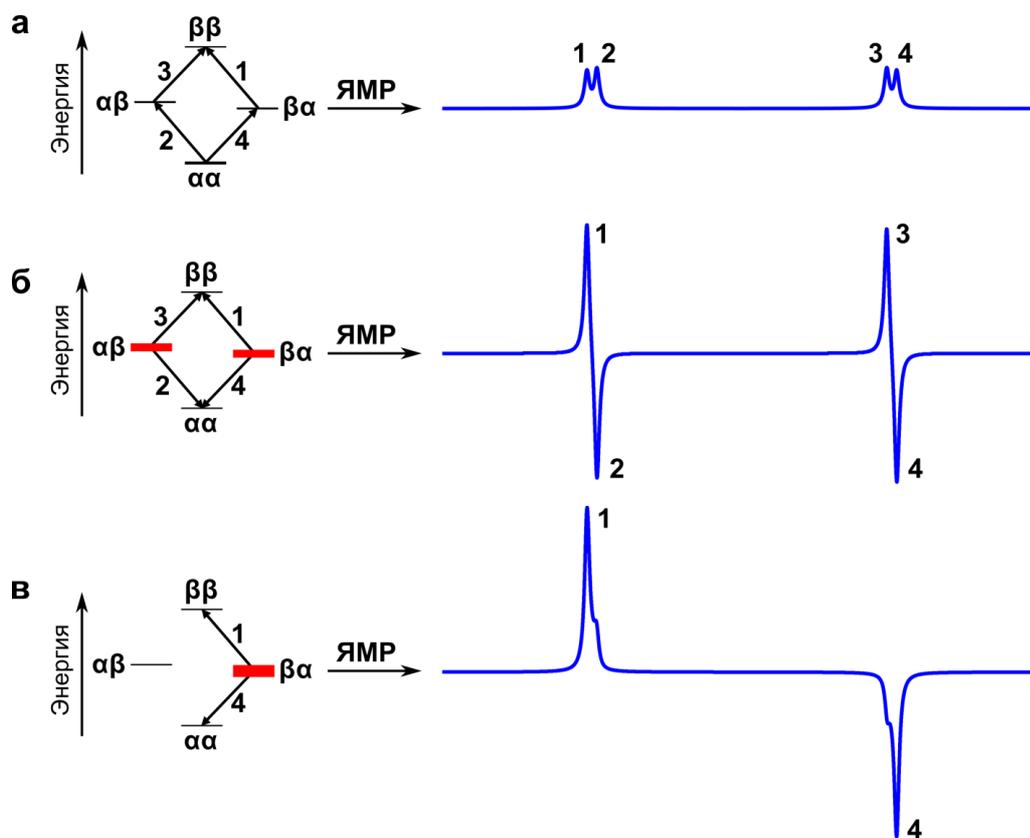


Рисунок 2. Энергетические диаграммы заселённости ядерных спиновых уровней и соответствующие им спектры ^1H ЯМР для двухспиновой AX-системы (а) в случае термической поляризации; (б) в случае эффекта PASADENA; (в) в случае эффекта ALTADENA.

Важно отметить, что для наблюдения эффектов ИППЯ в спектрах ЯМР необходимо выполнение трёх условий:

1. Время между актом реакции гидрирования и регистрацией спектра ЯМР не должно значительно превышать время релаксации гиперполяризации.
2. Присоединение параводорода должно происходить *парно*, то есть два атома молекулы $n\text{-H}_2$ должны оказаться в одной и той же молекуле продукта реакции с сохранением спиновой корреляции между ними.
3. Присоединившиеся атомы водорода должны оказаться в магнитно неэквивалентных положениях в молекуле продукта реакции гидрирования (в противном случае синглетная симметрия молекулы параводорода сохранится, и переходы между состояниями $|S_0\rangle$ и $|T_+\rangle$ или $|T_-\rangle$ останутся запрещёнными).

В приложениях метода ИППЯ большое значение имеет коэффициент усиления сигнала ЯМР (ϵ) – отношение интенсивности наблюдаемого в экспериментах ИППЯ сигнала ЯМР

($S_{\text{ИППЯ}}$) к интенсивности сигнала такого же количества термически поляризованных протонов ($S_{\text{терм}}$). Это отношение равно отношению поляризаций (разностей заселённости ядерных спиновых уровней):

$$\varepsilon = \frac{S_{\text{ИППЯ}}}{S_{\text{терм}}} = \frac{P_{\text{ИППЯ}}}{P_{\text{терм}}} \quad (7)$$

Термическая поляризация $P_{\text{терм}}$ в ЯМР определяется формулой [22]

$$P_{\text{терм}} = \frac{\gamma h B_0}{4\pi k_B T} \quad (8)$$

где γ – гиромагнитное отношение соответствующего ядра, h – постоянная Планка, B_0 – напряжённость магнитного поля, k_B – константа Больцмана, T – температура. При 100%-ной парности присоединения водорода и в отсутствие релаксации $P_{\text{ИППЯ}} = (4\chi_p - 1)/6$ для экспериментов PASADENA и $P_{\text{ИППЯ}} = (4\chi_p - 1)/3$ для экспериментов ALTADENA, где χ_p – доля параводорода в смеси с ортоводородом [23]. Отсюда максимальный теоретически возможный коэффициент усиления сигнала ЯМР (η)

$$\eta_{\text{PASADENA}} = \frac{2\pi k_B T (4\chi_p - 1)}{3\gamma h B_0} \quad (9)$$

$$\eta_{\text{ALTADENA}} = \frac{4\pi k_B T (4\chi_p - 1)}{3\gamma h B_0} \quad (10)$$

Для ядер ^1H , магнитного поля $B_0 = 7.1$ Тл, температуры $T = 298$ К и доли параводорода $\chi_p = 0.5$ (что соответствует параводороду, полученному при температуре жидкого азота 77 К) численные значения теоретически возможных коэффициентов усиления $\eta_{\text{PASADENA}} = 6840$, $\eta_{\text{ALTADENA}} = 13680$. Стоит отметить, что в реальных экспериментах наблюдаемый коэффициент усиления сигнала ЯМР всегда будет ниже теоретически возможного из-за частичной релаксации спиновой системы к термическому равновесию, а также в случае не 100%-ной парности присоединения водорода к субстрату.

2. Применение эффектов ИППЯ в гомогенном и гетерогенном катализе

2.1. ИППЯ в реакциях металлокомплексов и гомогенном катализе

Как было упомянуто в предыдущем разделе, для наблюдения эффектов ИППЯ необходимо нарушение магнитной эквивалентности атомов водорода молекулы $n\text{-H}_2$, происходящее с сохранением спиновой корреляции между ними [18]. Эти условия могут выполняться при парном присоединении параводорода к какому-либо ненасыщенному несимметричному субстрату. Реализация парного пути присоединения водорода является вполне ожидаемой при использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов гомогенного гидрирования, поскольку реакция в этом случае происходит на

изолированном каталитически активном центре. Поэтому для первого экспериментального подтверждения теоретически предсказанного эффекта ИППЯ были выбраны именно такие реакции (гомогенное гидрирование акрилонитрила и стирола на катализаторе Уилкинсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, фенилацетилена на комплексах $[\text{Rh}_3\text{Cl}_2\text{H}_2(\text{CO})_2((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{PPh})_2]^+$ и $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$, стирола- d_8 , пропилена- d_6 и этилена- d_4 на $[\text{Rh}_3\text{Cl}_2\text{H}_2(\text{CO})_2((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{PPh})_2]^+$) [3, 19, 20]. Также в этих работах впервые было показано, что эффекты ИППЯ можно наблюдать не только для продуктов реакции гидрирования, но и для дигидридных металлокомплексов, образующихся в результате окислительного присоединения параводорода к исходному катализатору [3, 19].

Уникальные возможности ИППЯ для исследования взаимодействия комплексов переходных металлов с водородом были раскрыты уже в первые годы после обнаружения этих эффектов. Главным преимуществом данного подхода является значительное усиление сигнала ЯМР, получаемое за счёт использования параводорода, которое позволяет обнаружить побочные продукты и интермедиаты в низких концентрациях и определить их структуру. Например, Дакетт с соавторами успешно применили метод ИППЯ для исследования взаимодействия комплексов $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) с водородом [24–26]. С помощью параводорода удалось впервые детектировать продукты окислительного присоединения водорода к $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, которыми оказались биядерные комплексы состава $[(\text{H})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-X})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$ [24]. Интересно, что при взаимодействии $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с водородом образуются биядерные комплексы $[\text{H}(\text{X})\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$, имеющие иное строение [25]. В то же время в реакции водорода с $[\text{RhI}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ образуется до пяти различных комплексов, что было установлено с помощью метода ИППЯ [26]. При 75 °С основным продуктом является комплекс $[\text{H}(\text{I})\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-I})\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$, в котором мостиковый гидридный лиганд находится в *транс*-положении относительно триметилфосфиновой группы. Вторым продуктом является изомерный комплекс такого же состава, в котором гидридный лиганд находится в *транс*-положении относительно карбонильного лиганда. В то же время при 40 °С образуются комплексы $[(\text{H})_2\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-I})_2\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$, $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{I}(\text{PMe}_3)_3]$ и $[\text{HRh}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-I})_2\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$. Позже комплексы такого строения были детектированы и для $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, когда реакция с водородом проводилась в присутствии алкена [27]. Схема процессов, протекающих при взаимодействии $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с водородом, приведена на рисунке 3.

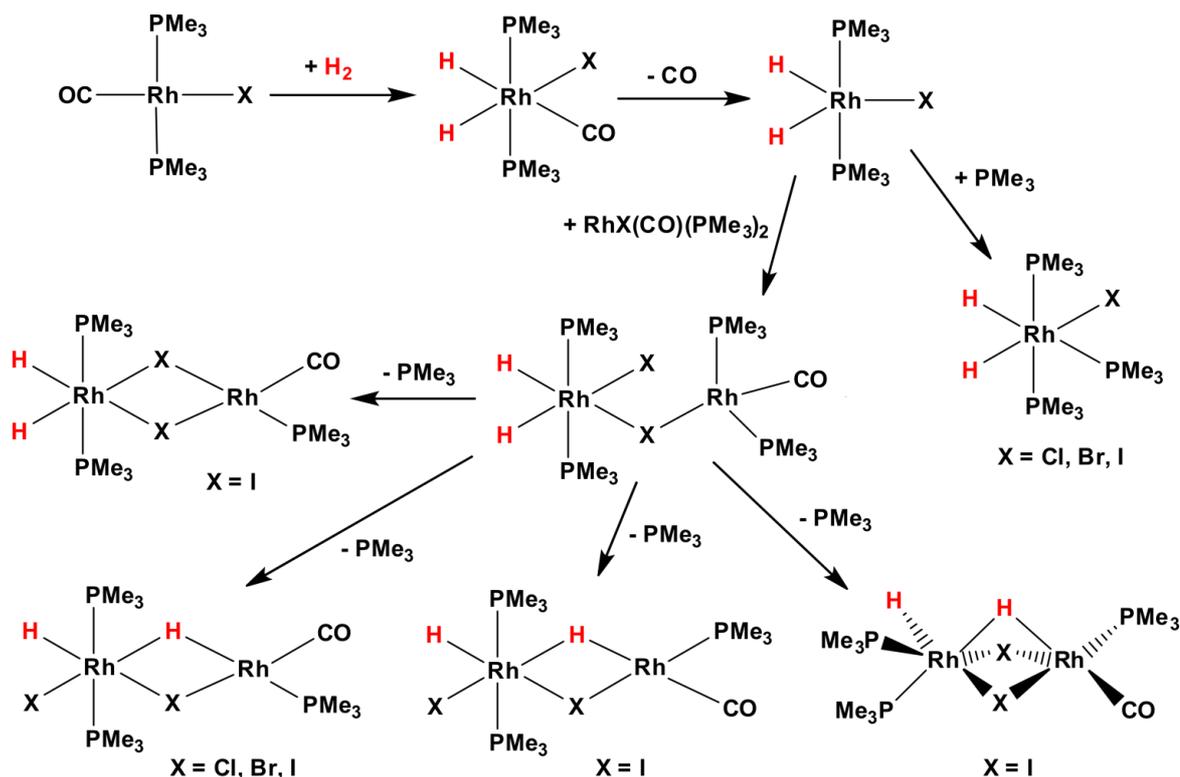


Рисунок 3. Схема взаимодействия комплексов $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) с водородом из работы [28].

Немаловажно, что усиление сигнала ЯМР, получаемое за счёт использования параводорода, позволяет исследовать структуру дигидридных комплексов переходных металлов с помощью высокоинформативных методов двумерной спектроскопии ЯМР, таких как COSY, HSQC, HMQC, NOESY [29, 30]. Например, эффекты ИППЯ позволяют зарегистрировать двумерные спектры спиновой корреляции протонов с низкочувствительными ядрами, такими как ^{103}Rh [30] и ^{195}Pt [31].

Интересно, что в некоторых случаях взаимодействие комплекса переходного металла с параводородом приводит к наблюдению антифазного сигнала ЯМР от молекулы ортоводорода [32, 33]. Данный эффект объясняется обратимой координацией водорода к металлокомплексу и синглет-триплетной конверсией спинового состояния атомов водорода в промежуточном дигидридном комплексе [34].

Метод ИППЯ также является крайне полезным инструментом для исследования механизмов реакций гомогенного каталитического гидрирования. Например, в 1989 году Кирсс и Эйзенберг показали, что при гидрировании фенилацетилена $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ параводородом на катализаторе Уилкинсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ интенсивность сигналов ИППЯ относительно невелика, а сигнал ИППЯ можно наблюдать только в первые несколько минут после первого встряхивания ампулы ЯМР с раствором [35]. В то же время при использовании в качестве

катализатора катионных комплексов $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppe})]^+$ и $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (COD – 1,5-циклооктадиен, dppe – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан) интенсивность поляризации значительно выше. Более того, поляризацию можно наблюдать даже через два часа после первого встряхивания ампулы ЯМР при её повторном встряхивании. Отсюда был сделан вывод, что в случае катализатора Уилкинсона окислительное присоединение водорода является обратимым процессом, что приводит к быстрой конверсии параводорода в ортоводород, что не позволяет наблюдать поляризацию через относительно небольшое время. В то же время в случае катионных комплексов присоединение водорода является необратимым процессом, поэтому орто-пара конверсия водорода практически не происходит.

Характерным примером, иллюстрирующим эффективность метода ИППЯ для исследования механизмов реакций металлокомплексов, является детальное исследование поведения катализатора Уилкинсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ в реакциях гидрирования алкенов, которое стало возможным благодаря использованию параводорода. Ранее в растворах $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ в присутствии водорода и алкенов были обнаружены только комплексы $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{алкен})]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ и $[\text{Rh}_2(\text{H})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, однако ни один из них не участвует в каталитическом цикле реакции гидрирования [36, 37]. Предполагаемый механизм реакции гидрирования включал в себя образование комплекса состава $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{алкен})]$, однако взаимное расположение лигандов в этом комплексе не было известно [38]. С помощью метода ИППЯ такой комплекс был впервые детектирован, и было показано, что фосфиновые лиганды в комплексе располагаются в *цис*-положении друг относительно друга [37]. Также использование параводорода позволило впервые обнаружить образование биядерного комплекса $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{алкен})]$, который не участвует непосредственно в каталитическом цикле реакции гидрирования [37]. Ниже представлена предполагаемая схема образования промежуточных соединений, обнаруженных при помощи индуцированной параводородом поляризации ядер, в случае проведения гомогенной реакции гидрирования алкена на катализаторе Уилкинсона (см. рисунок 4) [39, 40]. Таким образом, значительное усиление сигнала ЯМР, полученное благодаря использованию параводорода, позволило определить структуры нескольких новых дигидридных комплексов, в том числе и участвующих в каталитическом цикле реакции гидрирования.

В некоторых случаях применение параводорода в реакциях гомогенного гидрирования позволяет обнаружить не только дигидридные комплексы, но и моногидридные интермедиаты с координированными к металлу алкильными и алкенильными группами. Например, в ходе гидрирования дифенилацетилена параводородом на катализаторе $[\text{Pd}(\text{bcorp})(\text{OTf})_2]$ (bcorp – 1,2-Р,Р'-бис(9-фосфабицикло[3.3.1]нонил)этан, OTf – трифлат) благодаря значительному усилению

сигнала ЯМР были обнаружены комплексы $[\text{Pd}(\text{bcope})(\text{CHPh}-\text{CH}_2\text{Ph})(\text{H})]$ [41] и $[\text{Pd}(\text{bcope})(\text{CHPh}-\text{CH}_2\text{Ph})](\text{OTf})$ [42]. При гидрировании дифенилацетилена параводородом на комплексе *цис*- $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(\text{OTf})_2]$ кроме алкильного моногидридного интермедиата аналогичного строения были также обнаружены и другие комплексы, структуры которых приведены на рисунке 5 [43].

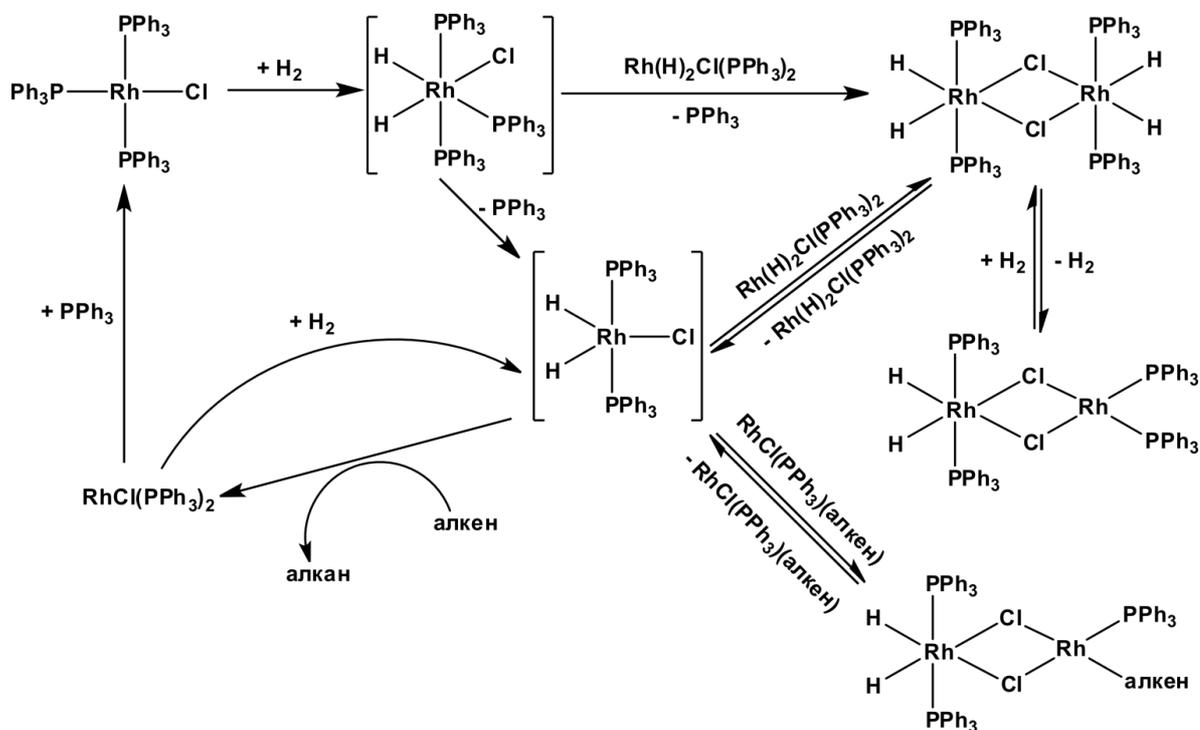


Рисунок 4. Процессы, протекающие в растворе $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ в присутствии алкенов и водорода [28].

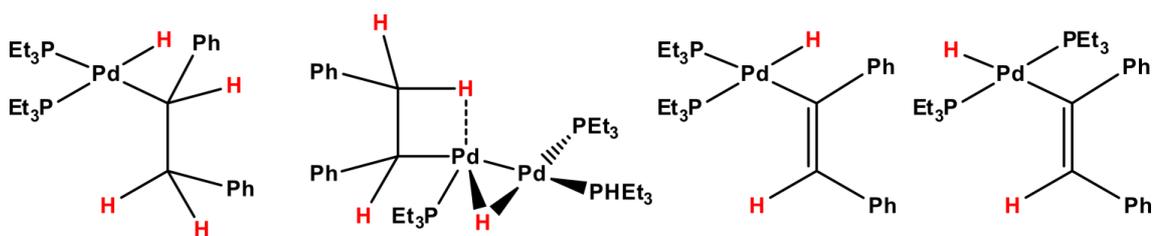


Рисунок 5. Структуры интермедиатов, обнаруженных в ходе гидрирования дифенилацетилена параводородом с использованием комплекса *цис*- $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(\text{OTf})_2]$ в качестве катализатора [43].

Метод индуцированной параводородом поляризации ядер можно использовать для исследования механизмов процессов водородного обмена, катализируемых металлокомплексами. Так, с помощью метода ИППЯ было показано, что при гидрировании стирола на катализаторе $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppb})]\text{BF}_4$ (*dppb* – 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан) происходит водородный обмен; при этом из относительной интенсивности сигналов следует, что обмениваются преимущественно протоны метиленовой группы стирола [44]. На основании

этих результатов был предложен механизм водородного обмена, представленный ниже (см. рисунок 6). Эксперименты с параводородом также позволили сделать вывод о реализации аналогичного механизма водородного обмена в α,β -ненасыщенных карбоновых кислотах и сложных эфирах в присутствии комплекса Rh(I) [45]. Интересно, что при гидрировании стирола параводородом на комплексе $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppb})]\text{BF}_4$ в спектре ЯМР наблюдаются дополнительные антифазные сигналы, которые соответствуют продукту реакции этилбензолу, координированному к катализатору [46]. Из относительной интенсивности сигналов свободного и связанного этилбензола следует, что процесс диссоциации комплекса $[\text{Rh}(\text{dppb})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5)]$ происходит относительно медленно, что необходимо учитывать при проведении экспериментов по гидрированию ненасыщенных ароматических соединений.

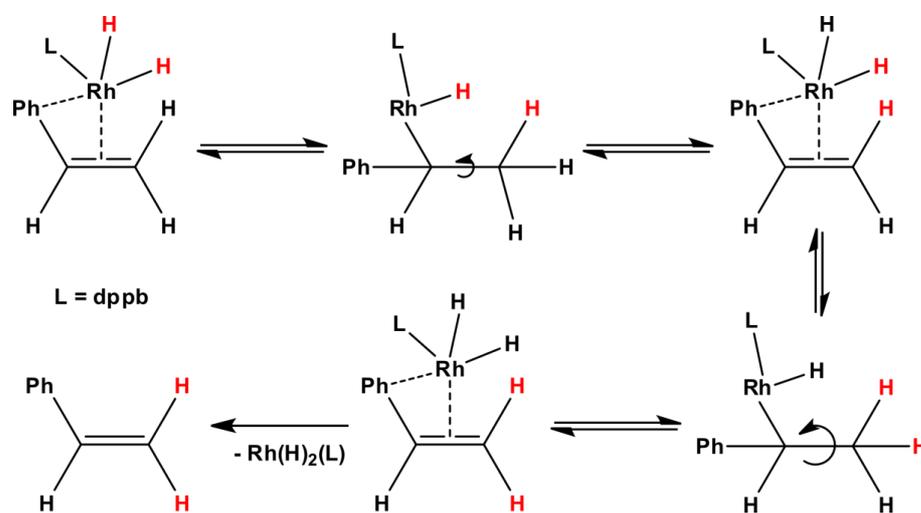


Рисунок 6. Механизм водородного обмена между стиролом и комплексом $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{H})_2]^+$, образующимся из $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppb})]\text{BF}_4$ [44].

Метод ИППЯ можно эффективно использовать для исследования кинетики гомогенных каталитических реакций гидрирования. Например, Чинн и Эйзенберг исследовали кинетику асимметрического гидрирования этилового эфира (*Z*)-2-ацетидамо-3-фенилакриловой кислоты на катализаторе $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{chiraphos})]\text{BF}_4$ (NBD – норборнадиен, chiraphos – 2,3-бис(дифенилфосфино)бутан) [47]. Было показано, что в том случае, когда характерное время реакции гидрирования значительно меньше, чем время релаксации поляризованного продукта, скорость реакции можно определять по экспоненциальному спаду сигнала PASADENA от времени. Воелк и Баргон развили этот подход и показали, что с помощью метода ИППЯ можно определить константы скорости индивидуальных стадий каталитического цикла гомогенного гидрирования [48].

Интересно, что эффекты ИППЯ потенциально также можно наблюдать в реакциях гомогенного гидроформилирования. Так, Эйзенберг с соавторами показали, что при действии

параводорода на ацильные комплексы $[\text{Ir}(\text{COEt})(\text{CO})_2(\text{dppe})]$, $[\text{Ir}(\text{COEt})(\text{CO})_2(\text{xantphos})]$ (xantphos – 4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен) и $[\text{PtCl}(\text{COEt})(\text{PPh}_3)_2]-\text{SnCl}_2$ образуется пропаналь с поляризацией только одного протона, входящего в состав альдегидной группы [49, 50]. Вероятно, это связано с тем, что в промежуточно образующемся в каталитическом цикле дигидридном комплексе ядра ^1H образуют сильно связанную спиновую систему [49]. В то же время при действии смеси $n\text{-H}_2$ и CO на аллильные комплексы $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Cu}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{Vn}$) эффекты ИППЯ наблюдаются только для протонов групп CH_2 бутанала и CH и CH_3 изобутанала [51, 52]. Также недавно было обнаружено, что эффекты ИППЯ можно детектировать в реакции метоксикарбонилирования дифенилацетилена на комплексе $[\text{Pd}(\text{bcorp})(\text{OTf})_2]$ [53].

Недавно было показано, что эффекты ИППЯ можно наблюдать и без использования металлосодержащих соединений. Например, фрустрированные Льюисовские пары – соединения, содержащие близко расположенные в пространстве группы $-\text{NR}_2$ (основание Льюиса) и $-\text{BR}'_2$ (кислоту Льюиса) – могут обратимо координировать пара́водород с сохранением спиновой корреляции между его атомами, что приводит к наблюдению эффектов ИППЯ в спектрах ЯМР для сигналов продукта реакции (см. рисунок 7) [54, 55]. Другим примером соединений подобного рода является 2,4,6-три-*трет*-бутил-1,3,5-трифосфабензол, который также способен обратимо активировать пара́водород с наблюдением эффектов ИППЯ [56].

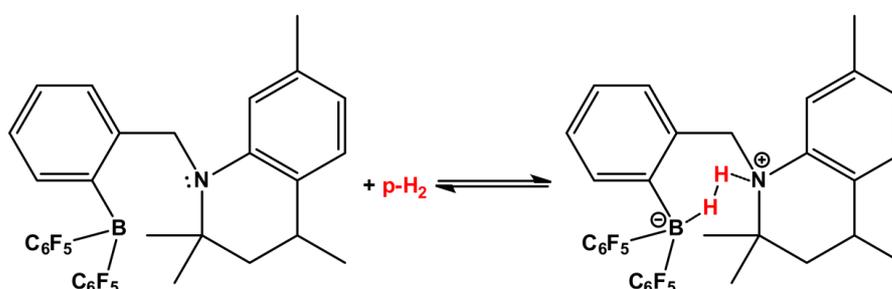


Рисунок 7. Схема реакции фрустрированной Льюисовской пары с пара́водородом [54].

Таким образом, ИППЯ является важным методом изучения механизмов реакций металлокомплексов с водородом, в том числе и реакций гомогенного каталитического гидрирования. Уникальные возможности метода ИППЯ обусловлены значительным усилением сигнала ЯМР, позволяющим обнаружить интермедиаты и побочные продукты реакций в низких концентрациях, а также характерной антифазной формой линий в спектрах ЯМР, позволяющей легко выделить в спектре сигналы гиперполяризованных соединений, в состав которых, как правило, входят два спин-коррелированных атома H из одной молекулы пара́водорода.

2.2. ИППЯ в гетерогенном катализе

Процессы гетерогенного каталитического гидрирования и гидрогенолиза очень широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Примерами таких процессов являются селективное гидрирование примесей алкинов и диенов в алкенах, используемых для производства полимерных материалов [57, 58], процесс Фишера-Тропша (получение углеводородов и кислородсодержащих органических соединений из CO и H₂) [59, 60], селективное гидрирование α,β -ненасыщенных соединений в процессах фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности [61, 62], гидроочистка продуктов нефтепереработки [63, 64] и др. Как правило, в этих процессах в качестве катализаторов используются наноразмерные частицы металлов, нанесённые на поверхность пористого оксидного или углеродного носителя. Считается, что на таких катализаторах хемосорбция водорода происходит диссоциативно [65], а гидрирование ненасыщенных соединений протекает как процесс последовательного присоединения двух атомов водорода с промежуточным образованием алкильного поверхностного интермедиата [66–70]. При этом известно, что адсорбированные атомы водорода могут быстро перемещаться по поверхности металлической наночастицы [71], проникать вглубь кристаллической решётки металла [72–74], а также мигрировать на носитель (явление спилловера) [75]. Так, атомы водорода, адсорбированные на металлическом никеле, в среднем каждые $2.7 \cdot 10^{-9}$ с перемещаются на расстояние 3 Å [71]. В то же время удельная каталитическая активность катализаторов гидрирования обычно не превышает 100 с^{-1} , то есть один акт химической реакции проходит только за 10^{-2} с [7]. Отсюда следует, что присоединение к субстрату двух атомов из одной и той же молекулы параводорода на гетерогенном катализаторе крайне маловероятно. Более того, после нарушения магнитной эквивалентности ядерных спинов атомов водорода при адсорбции *n*-H₂ на поверхности происходит довольно быстрая потеря спиновой корреляции между ними [7]. Из-за таких представлений долгое время господствовало мнение, что эффекты ИППЯ не могут наблюдаться в реакциях гидрирования на металлических катализаторах.

Стоит отметить, что, несмотря на высокие величины усиления сигнала ЯМР, использование гомогенных катализаторов гидрирования для получения гиперполяризованных веществ имеет ряд недостатков. Основным недостатком является сложность отделения катализатора от гиперполяризованного продукта реакции гидрирования, особенно за короткое время жизни гиперполяризации. В то же время для использования гиперполяризованных веществ в качестве контрастных агентов в МРТ такое отделение является необходимым из-за токсичности комплексов переходных металлов. В связи с этим поиск гетерогенных

катализаторов гидрирования, на которых возможно протекание парного присоединения водорода, несмотря на все сложности, являлся перспективным направлением исследований.

Логичным подходом к получению гетерогенных катализаторов гидрирования, способных давать эффекты ИППЯ, была иммобилизация гомогенных катализаторов (комплексов переходных металлов) на пористом носителе. При иммобилизации гомогенных катализаторов механизм реакции часто сохраняется, что даёт основания ожидать возможность парного присоединения водорода и наблюдения эффектов ИППЯ при использовании такого катализатора. Действительно, в 2007 году было показано, что эффекты ИППЯ можно наблюдать как в жидкофазном, так и в газофазном гидрировании алкенов на катализаторе Уилкинсона, иммобилизованном на силикагеле или полимерном носителе [76]. Более того, гиперполяризованный пропан, полученный с помощью газофазного гидрирования пропилена параводородом на этих катализаторах, можно эффективно использовать для МРТ-визуализации модельных объектов (см. рисунок 8) [77], микрожидкостных чипов [78] и каталитических микрореакторов в процессе их работы [79, 80] (см. рисунок 9). В последующие годы было проведено систематическое исследование большого круга иммобилизованных комплексов на основе родия [81] и иридия [82, 83]. Было подтверждено, что иммобилизованные металлокомплексные катализаторы позволяют получать гиперполяризованные вещества в жидкой и газовой фазе, однако в большинстве случаев усиление сигнала ЯМР при их использовании значительно ниже, чем для аналогичных гомогенных катализаторов. В некоторых случаях в гидрировании на иммобилизованных металлокомплексах наблюдались высокие коэффициенты усиления сигнала ЯМР (вплоть до 500 раз), однако активность

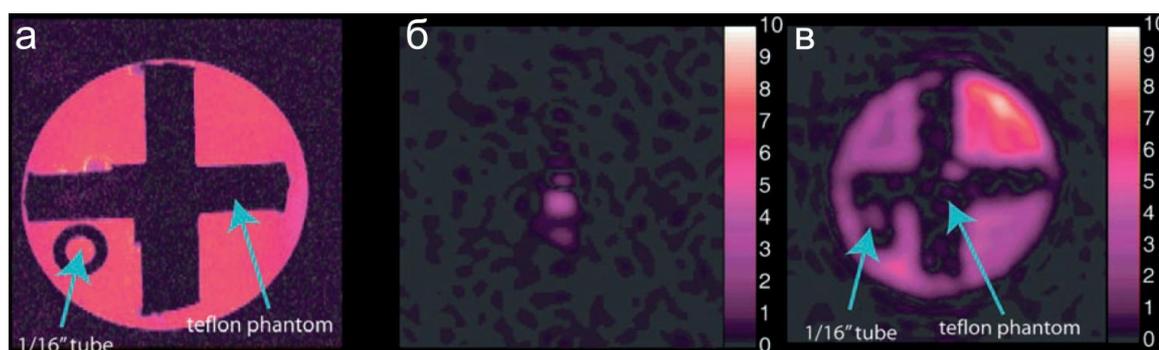


Рисунок 8. (а) ^1H МРТ-изображение перекрестия, заполненного водой. (б) ^1H МРТ-изображение того же перекрестия, заполненного газообразным термически поляризованным пропиленом, полученное путём селективного возбуждения протонов группы CH_2 пропилена. (в) ^1H МРТ-изображение того же перекрестия, заполненного ALTADENA-гиперполяризованным газообразным пропаном, полученное путём селективного возбуждения протонов группы CH_3 пропана. Рисунок взят из работы [77].

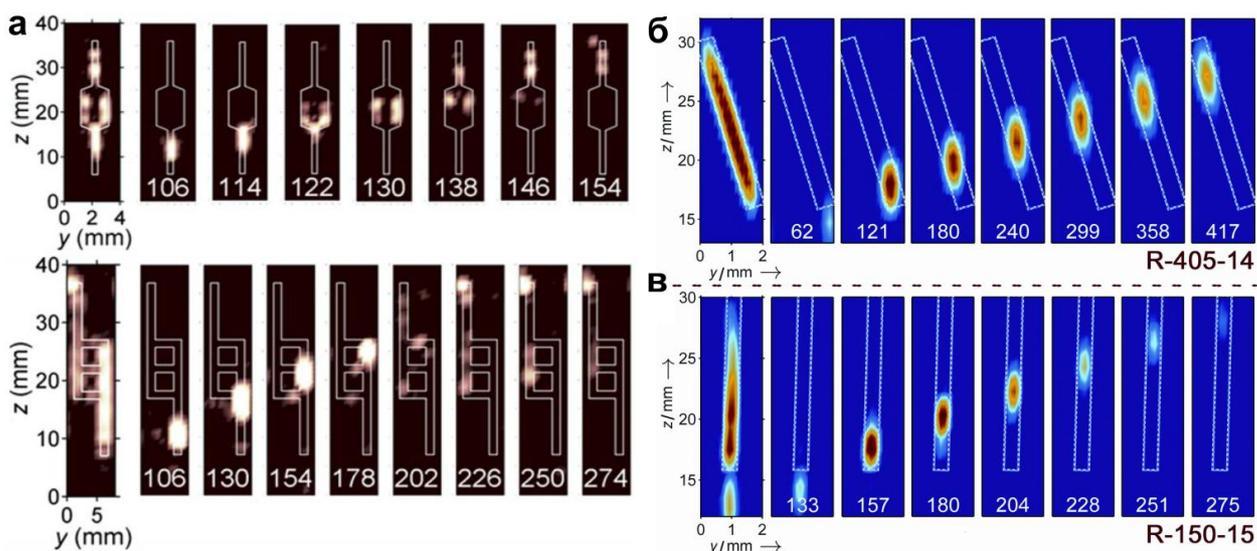


Рисунок 9. (а) ^1H МРТ-изображения двух микрочипов. (б) ^1H МРТ-изображения микрореактора с диаметром каталитического слоя иммобилизованного катализатора $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{sulfos})]/\text{SiO}_2$ 405 мкм и его длиной 14 мм. (в) ^1H МРТ-изображения микрореактора с диаметром каталитического слоя иммобилизованного катализатора $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{sulfos})]/\text{SiO}_2$ 150 мкм и его длиной 15 мм. Все изображения получены с помощью удалённой МРТ-детекции по времени пролёта гиперполяризованного пропана. В каждом ряду крайние изображения слева являются суммой остальных изображений, зарегистрированных в разные моменты времени (указаны под изображениями в миллисекундах). Рисунки взяты из работ [78] и [80].

катализатора при этом была крайне мала, что приводило к образованию лишь малых количеств гиперполяризованного продукта реакции [82, 83]. Кроме того, известно, что иммобилизованные катализаторы часто нестабильны в условиях проведения реакции. Было показано, что в реакциях жидкофазного гидрирования может происходить вымывание металлокомплекса в раствор, а в газофазном гидрировании – восстановление комплекса до металлических наночастиц [82, 83].

Вскоре после демонстрации эффектов ИППЯ в гидрировании на иммобилизованных металлокомплексах было обнаружено, что эффекты ИППЯ можно наблюдать и при использовании нанесённых металлических катализаторов, несмотря на ожидания, основанные на описанных выше представлениях о механизме гидрирования на металлах. Так, было показано, что при газофазном гидрировании пропилена на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется гиперполяризованный пропан, что говорит о том, что парное присоединение водорода к ненасыщенным соединениям на нанесённых металлических катализаторах возможно [6]. Для объяснения такого результата было предложено несколько гипотез [7]:

- Парное присоединение водорода является статистическим эффектом.

- В ходе реакции на поверхности металла образуются углеродные отложения [84], которые препятствуют миграции водорода по поверхности. В результате возникают небольшие изолированные активные центры, ограниченные этими углеродными отложениями, на которых может протекать парное присоединение водорода.
- Изолированные активные центры могут также возникать за счёт наличия на поверхности металла различных адсорбированных углеводородных частиц, например, таких как π - и ди- σ -адсорбированный алкен, алкилиден и другие [66, 67, 85].
- Парное присоединение протекает на низкоразмерных активных центрах, например на углах или краях металлической частицы, или на границе между металлической частицей и носителем.
- В парном присоединении участвует физически адсорбированный, а не хемосорбированный водород (механизм Или-Ридила).

В данный момент нет однозначных свидетельств в пользу той или иной из вышеперечисленных гипотез. Более того, возможно, что несколько или даже все эти гипотезы имеют место для тех или иных металлических катализаторов в различных реакционных условиях [7]. Стоит отметить, что парное присоединение водорода не является основным путём протекания реакции гидрирования на нанесённых металлических катализаторах. Так, исходя из усиления сигнала ЯМР в работе [6] было установлено, что вклад пути парного присоединения водорода составляет около 3%, хотя реальное значение может быть и выше из-за частичной потери гиперполяризации в результате её релаксации к термическому равновесию. Также важно отметить, что существуют и другие экспериментальные свидетельства возможности прямого присоединения водорода к ненасыщенным соединениям, например, полученные с помощью масс-спектрометрического исследования гидрирования этилена D_2 в ультравысоком вакууме на поверхности металлической платины [86, 87].

Для лучшего понимания факторов, влияющих на долю парного присоединения водорода на металлических катализаторах, было проведено систематическое исследование ряда платиновых катализаторов в газофазном гидрировании пропилена [88]. Использовались платиновые катализаторы с различным размером наночастиц металла (от 0.8 до 12 нм), нанесённых на Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 и TiO_2 . Было обнаружено, что размер частиц металла оказывает существенное влияние на селективность парного присоединения водорода. При этом зависимость селективности парного присоединения от размера частиц имеет немонотонный характер: наибольшие значения парности наблюдаются для катализаторов с наименьшим размером частиц, затем при росте размера частиц доля парного присоединения резко падает, а потом начинает медленно расти (см. рисунок 10а). С использованием экспериментальных

данных по хемосорбции H_2 для катализаторов Pt/Al_2O_3 были рассчитаны значения удельной каталитической активности (TOF) отдельно для полного (преимущественно непарного) пути реакции гидрирования и парного присоединения водорода. Для анализа полученных зависимостей TOF от размера частиц металла был применён феноменологический подход Фарин и Авнира [89]. В соответствии с ним, удельная каталитическая активность имеет степенную зависимость от среднего радиуса частиц R

$$TOF \propto R^{D_R-2} \quad (11)$$

где D_R – размерность реакции. Из зависимости TOF от размера частиц металла, построенной в логарифмических координатах (см. рисунок 10б), были определены значения размерности реакции для полного и парного пути реакции гидрирования. Выяснилось, что для полного пути реакции гидрирования $D_R = 2.8$, в то время как зависимость TOF для парного присоединения водорода хорошо аппроксимируется двумя прямыми с параметрами $D_R = 0$ при малых размерах частиц и $D_R = 3.8$ при больших размерах частиц. Отсюда был сделан вывод, что на поверхности платины существует как минимум три типа каталитически активных центров [88]. Непарное присоединение водорода, вероятно, происходит на гранях Pt(111) и Pt(100). В тоже время, парное присоединение водорода происходит на координационно-ненасыщенных угловых или ступенчатых активных центрах в случае высокодисперсных катализаторов (размер частиц < 3 нм), и на изолированных за счёт углеродных отложений и поверхностных групп активных центрах в случае катализаторов с размером частиц > 3 нм. Стоит отметить, что зависимость селективности парного присоединения от размера частиц металла имела схожий вид и для

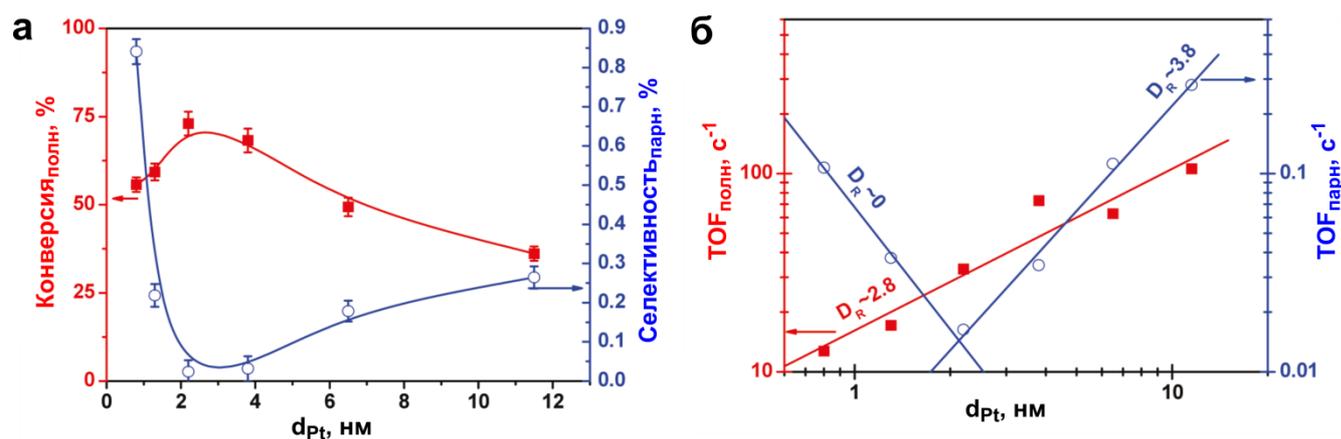


Рисунок 10. (а) Зависимость конверсии пропилена в пропан и селективности парного присоединения водорода к пропилену от среднего размера частиц металла для катализаторов Pt/Al_2O_3 . (б) Зависимость удельной каталитической активности для полного и парного присоединения водорода к пропилену от среднего размера частиц катализатора Pt/Al_2O_3 , построенная в логарифмических координатах. Рисунок взят из работы [88].

катализаторов Pt/SiO₂, Pt/ZrO₂ и Pt/TiO₂ [88]. При этом интересно, что в случае катализаторов Pt/TiO₂ доля парного присоединения водорода была значительно выше, чем для остальных рассмотренных в работе катализаторов, и достигала ~2.4% (в отличие от < 1% для Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂ и Pt/ZrO₂). В работе [88] данный результат был объяснён низкотемпературным эффектом сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН), который обычно возникает при высокотемпературном восстановлении водородом металлических катализаторов, нанесённых на восстанавливающиеся носители, такие, как TiO₂, Nb₂O₅, CeO₂ и др. [90, 91]. Позднее было проведено детальное исследование влияния эффекта СВМН в его классическом понимании на парность присоединения водорода. В работе [92] было показано, что восстановление катализатора Pd/TiO₂ при 500 °С приводит к значительному снижению парности присоединения водорода к 1,3-бутадиену. В то же время для гидрирования пропилена на Ir/TiO₂ были получены обратные результаты: восстановление катализатора при 500 °С привело к ~20-кратному увеличению доли парности присоединения водорода [93].

Позже было проведено аналогичное систематическое исследование ряда нанесённых палладиевых катализаторов в газофазном гидрировании пропилена и пропина [94]. Использовались палладиевые катализаторы с различным размером наночастиц металла (от 0.7 до 11.3 нм), нанесённых на Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ и TiO₂. При гидрировании пропина на катализаторах Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ и Pd/ZrO₂ эффекты ИППЯ наблюдались только для продукта частичного гидрирования пропилена, в то время как пропан не был гиперполяризован. В то же время при использовании в гидрировании пропина Pd/TiO₂ эффекты ИППЯ наблюдались и для пропилена, и для пропана. Аналогичные результаты были получены в гидрировании пропилена: эффекты ИППЯ для пропана наблюдались только при использовании катализатора Pd/TiO₂. На основе анализа структурной чувствительности протекающих процессов был сделан вывод о том, что на палладиевых катализаторах существует не менее четырёх типов активных центров (см. рисунок 11). На активных центрах типа I_{NP} идёт прямое непарное гидрирование пропина в пропан, на центрах типа II_{NP} пропин хемоселективно, но непарно гидрируется в пропилен, на центрах типа P_P реализуется аналогичный парный процесс, а на центрах типа III_{NP} происходит непарное гидрирование пропилена в пропан. Кроме того, на катализаторах Pd/TiO₂ существует как минимум ещё два типа активных центров I_P и III_P, на которых происходит парное гидрирование пропина в пропан и пропилен в пропан, соответственно.

Следующим шагом было систематическое исследование платиновых и палладиевых катализаторов, нанесённых на Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ или TiO₂, в гидрировании ненасыщенных C₄-углеводородов – 1,3-бутадиена и 1-бутина [7, 95]. Было обнаружено, что при гидрировании

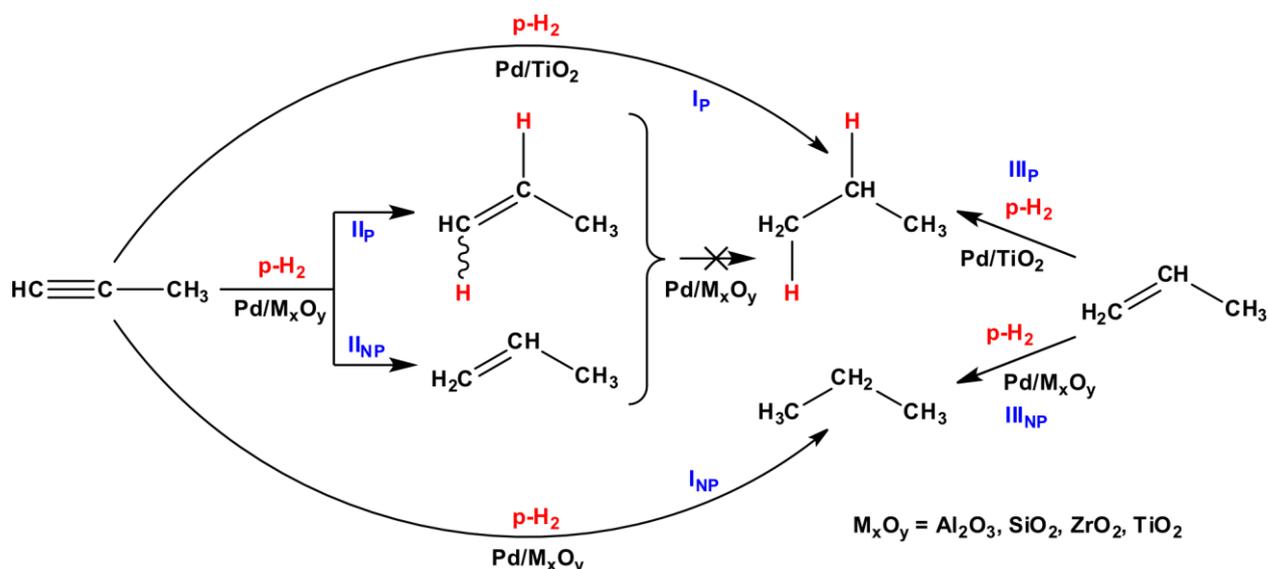


Рисунок 11. Схема путей гидрирования пропина и пропилена на палладиевых катализаторах из работы [94]. На активных центрах типа I_P , II_P и III_P протекает парное присоединение водорода, на активных центрах типа I_{NP} , II_{NP} и III_{NP} присоединение водорода осуществляется непарно. Активные центры типа I_P и III_P присутствуют только в катализаторах Pd/TiO_2 .

обоих субстратов образуются три продукта: 1-бутен, 2-бутен (геометрические изомеры которого не разделяются в спектрах ЯМР в газовой фазе из-за близких значений химических сдвигов) и бутан. При использовании $n-H_2$ и катализаторов Pt/Al_2O_3 , Pt/SiO_2 , Pt/ZrO_2 , Pt/TiO_2 , а также Pd/TiO_2 эффекты ИППЯ наблюдались для всех сигналов 1H ЯМР каждого из этих трёх соединений (см. рисунок 12а, рисунок 13а). Поляризацию протонов в положениях 3 и 4 1-бутена и в положениях 1 и 2 бутана при гидрировании 1,3-бутадиена легко объяснить протеканием парного присоединения параводорода к кратным связям. В то же время наблюдение эффектов ИППЯ для протонов в положениях 1 и 2 1-бутена и 2-бутена однозначно указывает на протекание процессов изомеризации. Возможный механизм реакции в случае 1,3-бутадиена включает в себя образование *втор*-бутильного поверхностного интермедиата **I** со спин-коррелированными атомами водорода в положениях 3 и 4 (см. рисунок 12в). При отщеплении другого атома водорода из положения 3 интермедиата **I** образуется гиперполяризованный 2-бутен. Если 2-бутен не успевает десорбироваться с поверхности, то он может присоединить тот же самый или другой атом водорода с образованием изомерного *втор*-бутильного интермедиата **II**, отличающегося от **I** только положением спин-коррелированных атомов водорода. Дальнейшее отщепление атома водорода от **II** может привести к образованию 1-бутена с гиперполяризованными протонами в положениях 1 и 2. Аналогичные механистические гипотезы можно использовать и для объяснения результатов, полученных в ходе гидрирования 1-бутина (см. рисунок 13в), за исключением того, что в этом случае было

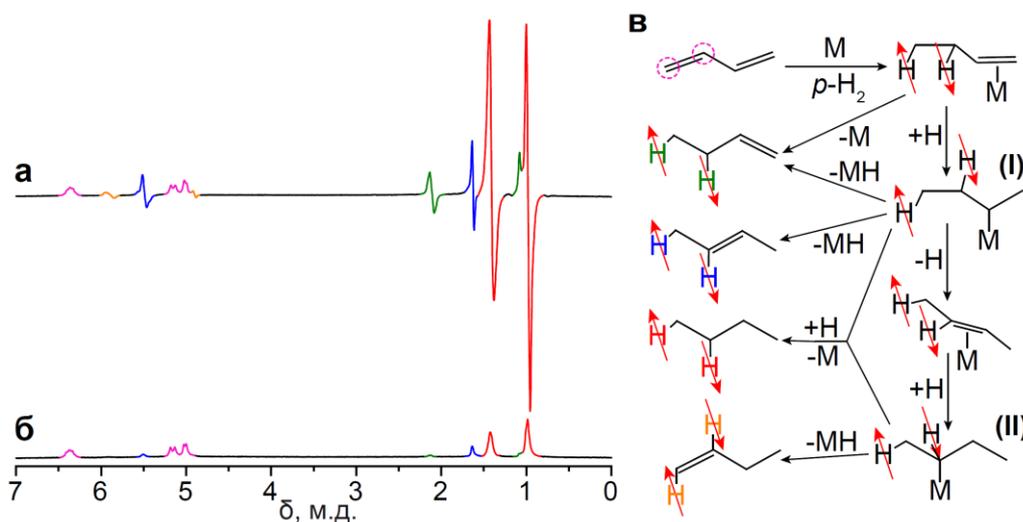


Рисунок 12. (а–б) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 1,3-бутадиена параводородом (а) и нормальный водородом (б) на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (в) Предполагаемый механизм гидрирования 1,3-бутадиена на платиновых катализаторах с учётом возможности парного присоединения водорода. Рисунок взят из работы [95].

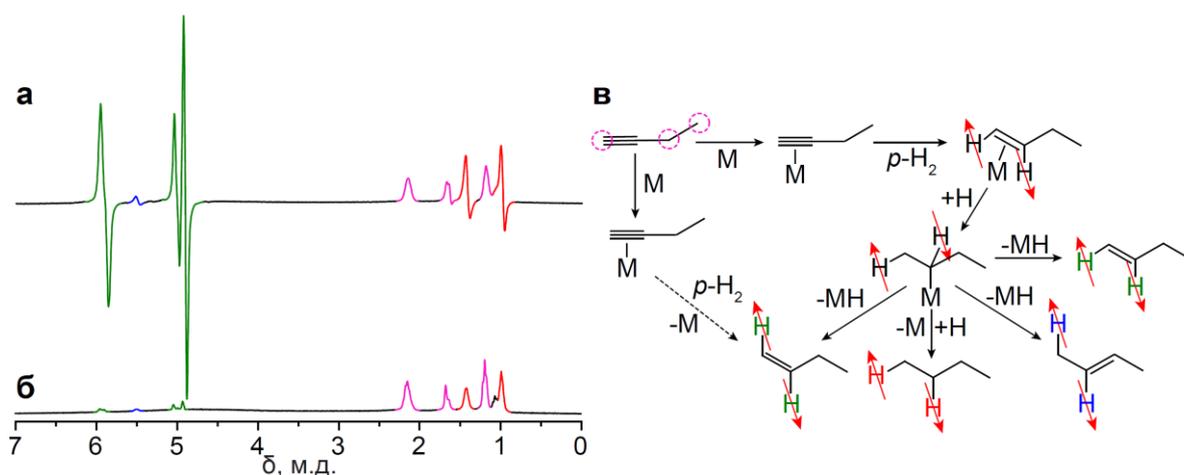


Рисунок 13. (а–б) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 1-бутина параводородом (а) и нормальный водородом (б) на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (в) Предполагаемый механизм гидрирования 1-бутина на платиновых катализаторах с учётом возможности парного присоединения водорода. Рисунок взят из работы [95].

высказано предположение, что 1-бутен со спин-коррелированными атомами водорода в *транс*-положении друг относительно друга также может образовываться по адсорбционно-ударному механизму Или-Ридила [95]. Интересно, что изучение гидрирования 1,3-бутадиена параводородом на катализаторах $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различными размерами частиц нанесённого металла показало, что, в отличие от гидрирования пропилена, процессы парного и непарного присоединения водорода к 1,3-бутадиену протекают на активных центрах сходной структуры,

которыми, вероятно, являются неоднородности на плоских гранях металлической наночастицы [95]. Другим интересным фактом является то, что в случае катализаторов Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ и Pd/ZrO₂ единственным поляризованным продуктом гидрирования 1,3-бутадиена был 1-бутен, в то время как 2-бутен и бутан не были поляризованы. Однако при гидрировании 1-бутина на этих же катализаторах эффекты ИППЯ наблюдались для всех продуктов реакции. Отсюда можно сделать вывод, что механизм реакции гидрирования сильно зависит как от природы активного компонента катализатора и носителя, так и от природы субстрата.

Интересным субстратом для гетерогенного гидрирования параводородом является ацетилен. При парном присоединении *n*-H₂ к ацетилену образуется этилен, обогащённый определёнными спиновыми изомерами [96]. Из-за магнитной эквивалентности ядер водорода в этилене такое обогащение нельзя напрямую детектировать с помощью спектроскопии ЯМР (по аналогии с параводородом), однако при нарушении магнитной эквивалентности такая детекция становится возможной. Так, Живонитко и др. показали, что при присоединении перфтор(*para*-толилсульфенил)хлорида к этилену, полученному гидрированием ацетилена параводородом на катализаторе Pd/TiO₂, образуется гиперполяризованный несимметричный аддукт, дающий характерные антифазные сигналы в спектрах ЯМР [96]. Кроме того, установлено, что при использовании в качестве катализаторов гидрирования ацетилена наночастиц палладия различной формы (кубической, октаэдрической, кубоктаэдрической), нанесённых на SiO₂, происходит олигомеризация ацетилена в C₄-углеводороды (1,3-бутадиен, 1-бутен, 2-бутен), которые демонстрируют высокий уровень поляризации (до 1.7%) [97]. Данный результат показывает, что ИППЯ имеет перспективы в качестве метода исследования механизмов реакций полимеризации.

Кроме систематического изучения реакций газофазного гидрирования непредельных углеводородов параводородом на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесённых на оксидные носители, было показано, что другие гетерогенные каталитические системы тоже могут давать эффекты ИППЯ. Так, в 2010 году было показано, что эффекты ИППЯ наблюдаются в газофазном гидрировании пропина на катализаторах Pd/SILP/ACF, представляющих собой наночастицы палладия, помещённые в слой ионной жидкости на волокнах активированного углерода [98]. Также эффекты ИППЯ можно наблюдать в гидрировании пропилена на катализаторе с нанесённой на силикагель фазой ионной жидкости с растворённым в ней комплексом [Rh(COD)(PPh₃)₂]BF₄ [99]. Другим примером гетерогенных катализаторов, на которых возможно протекание парного присоединения водорода, является система Rh/хитозан [100]. Данный катализатор позволяет наблюдать эффекты ИППЯ при селективном гидрировании 1,3-бутадиена и 1-бутина. Шарма и Бучард использовали для

гидрирования пропилена параводородом платиновые наночастицы, поверхность которых была протравлена *para*-меркаптобензойной кислотой [101]. Данный катализатор продемонстрировал крайне низкую каталитическую активность, однако, тем не менее, позволил наблюдать в спектре ^1H ЯМР сигналы гиперполяризованного пропана. Авторами были получены значения коэффициента усиления сигнала ЯМР $\varepsilon = 1200$ для CH_2 -группы и $\varepsilon = 510$ для CH_3 -группы пропана, что должно соответствовать рекордной доле парного присоединения водорода 60%. Однако из-за методологически неправильного проведения экспериментов данные значения являются сильно завышенными, и реальная доля парности присоединения водорода на этих катализаторах значительно ниже [7]. Высокие уровни парного присоединения водорода к пропилену (не менее 11%) также продемонстрировали интерметаллические наночастицы PtSn, инкапсулированные в мезопористый SiO_2 , хотя конверсия пропилена в пропан в этом случае также была очень мала (около 0.2%) [102]. Установлено, что эффекты ИППЯ также наблюдаются при газофазном гидрировании углеводородов на массивной металлической платине [103], несмотря на то, что в этом случае парное присоединение водорода должно быть ещё менее вероятно, чем на нанесённых металлических наночастицах.

Перспективным классом гетерогенных катализаторов для получения гиперполяризованных соединений при гидрировании параводородом являются оксиды металлов. Известно, что некоторые оксиды могут катализировать реакции гидрирования. При этом важно, что мобильность атомов водорода на поверхности оксидов значительно ниже, чем на поверхности металлов. Так, коэффициент диффузии атомарного водорода на поверхности оксидов составляет порядка 10^{-19} $\text{м}^2/\text{с}$ [104], в то время как на поверхности металлов коэффициент диффузии водорода на восемь порядков выше (10^{-11} $\text{м}^2/\text{с}$) [71]. Таким образом, можно было бы ожидать, что парность присоединения водорода на оксидных катализаторах будет выше, чем на металлических наночастицах. В 2001 году было сообщено о наблюдении эффектов ИППЯ при адсорбции параводорода на поверхности оксида цинка [105]. В 2014 году было показано, что парное присоединение H_2 к ненасыщенным углеводородам (1,3-бутадиену, 1-бутину, пропилену) возможно на ряде оксидных катализаторов (CaO , Cr_2O_3 , CeO_2 , PtO_2 , PdO), однако парность присоединения водорода в этом случае оказалась сравнимой со значениями для нанесённых металлических катализаторов [103]. В 2015-2016 годах Бауэрс и др. исследовали гидрирование пропилена и пропина на нанокристаллах оксида церия(IV) различной формы (кубической, октаэдрической и в форме стержня). В случае пропилена парность присоединения водорода составила 2.4% для всех трёх катализаторов и зависимости от формы нанокристаллов не наблюдалось [106]. Напротив, в гидрировании пропина парность

присоединения водорода показала сильную зависимость от формы: для стержней она составила 8.1%, в то время как для октаэдров – только 1.6% [107].

Интересно, что в некоторых случаях в гетерогенном газофазном гидрировании ненасыщенных соединений параводородом эффекты ИППЯ наблюдаются не только для продуктов присоединения водорода, но и для реагентов. Впервые это было обнаружено при гидрировании пропилена на иммобилизованном родиевом комплексе [81], позже – при гидрировании пропилена на нанесённых металлических катализаторах [108, 109] и CeO_2 [106]. Вероятно, что причиной возникновения таких эффектов является протекание процессов водородного обмена, например, в результате парного гидрирования пропилена в пропан с последующим дегидрированием [108], либо дегидрирования пропилена в пропин с последующим парным присоединением водорода [109].

В количественных экспериментах по газофазному гидрированию параводородом на гетерогенных катализаторах в проточных условиях важным является правильный учёт факторов, влияющих на интенсивность сигналов гиперполяризованных продуктов реакции. В работе Барского и др. был предложен методологический подход, позволяющий количественно определить вклад того или иного фактора и правильно рассчитать коэффициенты усиления сигнала ЯМР и уровень поляризации [14]. К этим факторам относятся:

- Релаксация гиперполяризации к термическому равновесию во время пролёта газа через слой катализатора и далее от слоя катализатора до чувствительной зоны спектрометра ЯМР.
- Орто-пара конверсия параводорода, протекающая за счёт диссоциативной адсорбции на гетерогенном катализаторе гидрирования.
- Уменьшение интенсивности сигналов термически поляризованных молекул субстрата и продукта реакции за счёт неполной релаксации их ядерных спинов к термическому равновесию в сильном магнитном поле из-за быстрого потока газа.
- Неполная адиабатичность переноса гиперполяризованных продуктов реакции из слабого магнитного поля в сильное поле в экспериментах ALTADENA.
- Уширение линий в спектре ЯМР из-за неоднородностей магнитного поля и регистрации сигнала ЯМР текущего газа.

Учёт влияния этих факторов позволил установить, что в реакции гидрирования пропилена на катализаторе Rh/TiO_2 парность присоединения водорода составляет около 7%, при этом наибольший вклад в уменьшение интенсивности сигналов гиперполяризованных протонов даёт

релаксация гиперполяризации за время пролёта газа до чувствительной зоны спектрометра ЯМР.

Металлические катализаторы могут давать эффекты ИППЯ не только в газофазном, но и в жидкофазном гидрировании. Первыми примерами такого рода было гидрирование метилпропиолата на катализаторах Pt/SiO₂, Pd/SiO₂, Pt/Al-MCM-48, Pt/Al-SBA-15, Rh/C, а также гидрирование стирола и 1-фенилпропина на Pt/SiO₂ [110]. В этих экспериментах использовались органические растворители (CD₃OD и CDCl₃). Позже было показано, что эффекты ИППЯ можно наблюдать и при гетерогенном гидрировании в воде (на примере гидрирования акриламида на Rh/TiO₂), а также в жидкофазном гидрировании пропилена путём барботирования смеси пропилена и параводорода через суспензию гетерогенного катализатора (Rh/TiO₂ или Rh/Al₂O₃) в органическом растворителе (толуол-d₈ или ацетон-d₆) [111]. Ирфан и др. и провели гидрирование стирола, фенилацетилена, этилпропиолата и *цис*-стильбена в CD₃OD на наночастицах платины, протравленных меркаптоянтарной кислотой [112]. Полученные уровни поляризации ядер ¹H достигали 0.72%, однако активность таких катализаторов, также как и в работе Шармы и Бучарда [101], была крайне низка. Похожие результаты были получены при гидрировании 2-гидроксиэтилакрилата в воде на платиновых наночастицах, отравленных глутатионом и цистеином [113, 114]. Авторы получили уровни поляризации ядер ¹H до 0.7%, а также смогли осуществить перенос гиперполяризации на ядра ¹³C. Однако активность таких катализаторов была крайне низка (так, в работе [113] после 15 секунд проведения реакции конверсия реагента составила лишь около 0.03%). Ванг и др. исследовали жидкофазное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола на палладиевых нанокристаллах различной формы [115]. Наибольший уровень поляризации ядер ¹H составил 0.8% для октаэдрических кристаллов, у которых на поверхности преобладают грани Pd(111), хотя активность такого катализатора также была невелика (конверсия реагента около 0.5%).

Интересным направлением исследований является комбинация гетерогенного гидрирования параводородом с твердотельной спектроскопией ЯМР с вращением под магическим углом (ЯМР ВМУ). В принципе, такой подход может позволить детектировать гиперполяризованные интермедиаты на поверхности гетерогенного катализатора, что могло бы дать очень ценную информацию о механизме реакции гидрирования. Стоит отметить, что проведение экспериментов ЯМР ВМУ с параводородом является непростой задачей, так как для этого требуется модифицировать стандартный датчик для ЯМР ВМУ, чтобы можно было проводить эксперименты в постоянном потоке реакционной смеси через слой катализатора, находящегося в датчике [116]. Тем не менее, в 2013 году было показано, что ЯМР ВМУ можно использовать для изучения реакции гетерогенного гидрирования пропилена на

модифицированном родием цеолите Y и на Pt/TiO₂ [117, 118]. В этих работах впервые удалось детектировать гиперполяризованный адсорбированный пропан, но прямая детекция гиперполяризованных поверхностных интермедиатов по-прежнему является нерешённой задачей.

Таким образом, к настоящему моменту накоплен уже довольно большой объём информации о гетерогенных каталитических системах, на которых возможно протекание парного присоединения водорода. Однако механизм такого присоединения по-прежнему достоверно неизвестен, что, в совокупности с большим потенциалом гетерогенных катализаторов для получения гиперполяризованных контрастных агентов, делает исследования эффектов ИППЯ в гетерогенном катализе крайне актуальными. Это подтверждается тем фактом, что всё больше научных групп в мире подключается к исследованиям по этой тематике. Кроме того, если в гомогенном катализе метод ИППЯ уже довольно давно зарекомендовал себя как высокоинформативный инструмент для исследования механизмов химических реакций, то работ по изучению механизмов гетерогенных каталитических реакций с его помощью ограниченное число. Поэтому основная часть данной диссертации посвящена исследованию механизмов гетерогенных каталитических реакций с использованием метода ИППЯ.

3. Применение ИППЯ для усиления сигнала ЯМР

3.1. Перенос индуцированной параводородом поляризации на гетероядра

Перенос индуцированной параводородом поляризации на гетероядра, такие как ¹³C, ³¹P, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si и другие, может быть использован для значительного увеличения чувствительности спектроскопии ЯМР по этим ядрам. Кроме того, некоторые гетероядра обладают более долгими временами релаксации, чем протоны, поэтому перенос гиперполяризации на гетероядра можно использовать для увеличения её времени жизни. В ряде случаев перенос гиперполяризации на гетероядра может происходить спонтанно в слабом магнитном поле в экспериментах ALTADENA за счёт спин-спинового взаимодействия между протонами и гетероядром [119]. Так, ещё в 1989 году был обнаружен спонтанный перенос гиперполяризации с протонов на ядра ³¹P дигидридного комплекса [Ir(H)₂Br(CO)(dppb)] в экспериментах ALTADENA [120]. Баргон и др. получили значительное (в 2580 раз) усиление сигнала ¹³C ЯМР при спонтанном переносе гиперполяризации в ходе экспериментов ALTADENA по гомогенному гидрированию диметилацетилендикарбоксилата [121]. Однако, в некоторых случаях спонтанный перенос гиперполяризации может происходить и в сильном магнитном поле спектрометра ЯМР (в условиях эксперимента PASADENA) по механизму

ядерного эффекта Оверхаузера. Например, Баргон с соавторами обнаружили спонтанный перенос гиперполяризации с протонов на ядра ^{19}F в сильном магнитном поле при гидрировании фторзамещённых стиролов и фенилацетиленов [122].

Также перенос гиперполяризации с протонов на гетероядра можно осуществлять с помощью различных радиочастотных импульсных последовательностей. Впервые это было показано в 1993 году на примере стандартной последовательности INEPT+, которая позволила перенести поляризацию с протонов на ядра ^{13}C и ^{31}P дигидридного комплекса $[\text{Ir}(\text{H})_2\text{Br}(\text{CO})(\text{dprpe})]$ (усиление сигнала в 158 раз для ^{13}C и в 61 раз для ^{31}P) [123]. В 1996 году Баргон и др. предложили три модификации для последовательности INEPT (PH-INEPT, PH-INEPT+ и INEPT(+ $\pi/4$)), которые оказались более эффективны [124]. Позже были предложены другие импульсные последовательности: последовательность Голдмана [125], последовательность Кадлечека [126], hyper-SHIELDED [127], SLIC [128, 129], S2hM [129, 130]. Правдивцев и др. показали, что эффективный перенос поляризации с протонов на ядра ^{13}C можно осуществлять приложением радиочастотного импульса на резонансной частоте ^{13}C с линейно спадающей амплитудой [131]. Ими была получена поляризация ядер ^{13}C ~10% при гомогенном гидрировании диметилацетилендикарбоксилата параводородом. Стеванато предложил импульсную последовательность ADAPT, состоящую из многократно повторяющихся радиочастотных импульсов на частоте ^{13}C с задержкой между ними, определяющейся константой спин-спинового взаимодействия между протонами и гетероядром [132]. Были проведены теоретические расчёты, сравнивающие эффективность работы различных импульсных последовательностей, а также их чувствительность к изменению параметров [129, 133].

Другим подходом к переносу гиперполяризации на гетероядра является изменение магнитного поля до ультранизкого (~1 мкТл или ниже) с последующим адиабатическим повышением магнитного поля до Земного [5, 134]. Технически это можно осуществить, помещая образец в магнитный экран из мю-металла, а затем относительно медленно вытаскивая его в магнитное поле Земли, либо медленно повышая магнитное поле в экране с помощью дополнительных электромагнитных катушек. Йоханнессон с соавторами при использовании такого подхода смогли получить 21–25% поляризацию ядер ^{13}C 2-гидроксиэтилпропионата, полученного при гомогенном гидрировании 2-гидроксиэтилакрилата параводородом [134, 135], что близко к теоретически предсказанным максимально достижимым величинам ^{13}C поляризации 28–30% [135, 136]. Также показано, что изменение магнитного поля позволяет переносить индуцированную параводородом поляризацию и на другие гетероядра, например, ^{19}F [137] и ^{15}N [138]. Стоит отметить, что перенос поляризации с помощью

импульсных последовательностей может быть более эффективным [135], однако несомненным достоинством подхода с изменением магнитного поля является его техническая простота.

3.2. Получение гиперполяризованных контрастных агентов и биомолекул с помощью ИППЯ

Начиная со своего открытия и до 2001 года индуцированная параводородом поляризация ядер использовалась исключительно как метод получения информации о структуре дигидридных металлокомплексов и механизме протекания реакций с их участием, включая реакции гомогенного каталитического гидрирования. Однако направление развития исследований в области ИППЯ существенно изменилось после того, как Голман с соавторами в 2001 году впервые показали, что эффекты ИППЯ можно использовать для увеличения чувствительности ЯМР и МРТ для биологических и медицинских приложений [5]. Ими было проведено гомогенное гидрирование ^{13}C -меченного диметилацетилендикарбоксилата параводородом на катализаторе $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{dppb})]\text{BF}_4$, после чего был осуществлен перенос гиперполяризации с протонов на ядра ^{13}C адиабатическим изменением магнитного поля. Затем раствор гиперполяризованного продукта реакции диметилмалеата вместе с катализатором был введён в хвостовую вену лабораторного животного, после чего менее чем за 1 секунду было получено ^{13}C МРТ-изображение кровеносной системы с пространственным разрешением $700 \times 700 \text{ мкм}^2$ (см. рисунок 14). В последующие годы было опубликовано ещё несколько работ, подтверждающих большой потенциал метода ИППЯ для МРТ визуализации *in vivo* [135, 139–144].

В перечисленных выше работах в качестве ^{13}C -гиперполяризованных контрастных агентов использовались такие соединения, как диметилмалеат [5], 2-гидроксиэтилпропионат [135, 139, 141, 142], сукцинат натрия [143] и диэтилсукцинат [144], полученные гомогенным гидрированием соответствующих ненасыщенных предшественников с последующим переносом гиперполяризации с помощью адиабатического изменения магнитного поля или различных импульсных последовательностей. Интересный подход к получению гиперполяризованных биомолекул с помощью параводорода был предложен Чекменевым и др. [145, 146]. В качестве ненасыщенного предшественника был взят 1- ^{13}C -фосфоенолпируват, который при гомогенном гидрировании параводородом с последующим переносом поляризации давал ^{13}C -гиперполяризованный 1- ^{13}C -фосфолактат [145, 146]. При его дефосфорилировании *in vivo* образуется ^{13}C -гиперполяризованный 1- ^{13}C -лактат [147], который нельзя получить при гидрировании параводородом напрямую. Похожий подход был использован для получения гиперполяризованного этанола [148]. Гомогенным гидрированием

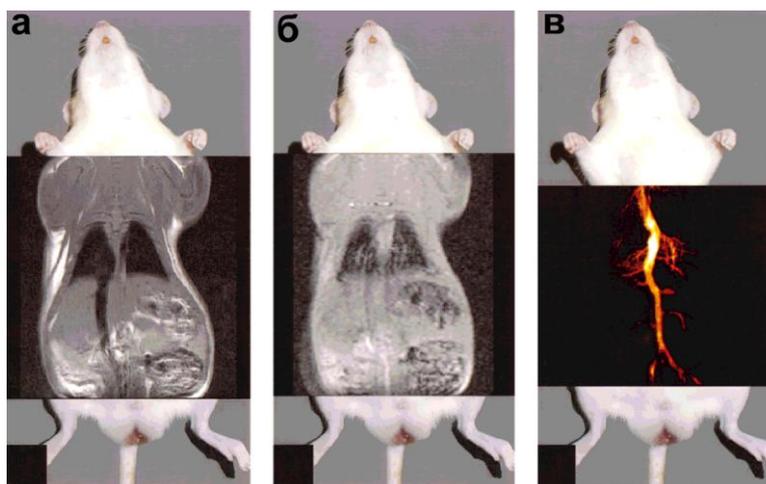


Рисунок 14. МРТ изображения лабораторного животного (крысы), полученные с использованием (а) импульсной последовательности спинного эха (SE) по ядрам ^1H с временем регистрации 340 с, (б) импульсной последовательности градиентного эха (GE) по ядрам ^1H с временем регистрации 0.9 с и (в) быстрой импульсной последовательности RARE по ядрам ^{13}C с временем регистрации 0.9 с и однократным накоплением сигнала после введения в кровеносную систему раствора гиперполяризованного контрастного агента. Рисунок взят из работы [5].

винилацетата параводородом был получен гиперполяризованный этилацетат. Последующий гидролиз добавлением водного раствора щёлочи позволил получить гиперполяризованный этанол. Этот подход был развит Рейнери и др. для гиперполяризации карбоновых кислот по ядрам ^{13}C [149]. В этом случае проводилось гомогенное гидрирование параводородом ненасыщенного сложного эфира (винилацетата, пропаргилацетата или пропаргилпирувата) в органическом растворителе (смесь $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$), затем гиперполяризация переносилась с протонов на ядра ^{13}C карбоксильной группы с помощью магнитного экрана, после чего сложноэфирная группа подвергалась гидролизу водным раствором щёлочи. В результате такого подхода получался раствор гиперполяризованного по ядрам ^{13}C карбоксилата (ацетата или пирувата) натрия. Также авторами было показано, что гиперполяризованный пируват можно отделить от гомогенного катализатора экстракцией. Недавно было продемонстрировано, что эффекты ИППЯ можно наблюдать и на других биологически значимых молекулах, например, на некоторых аминокислотах [150–152], аналогах холина [138] и вальпроевой кислоте [153]. Существенным ограничением метода ИППЯ для получения гиперполяризованных контрастных агентов является необходимость наличия ненасыщенного предшественника, который бы при гидрировании давал нужное гиперполяризованное вещество. Эту проблему можно частично обойти введением в структуру биомолекулы ненасыщенной функциональной группы, хотя

такое изменение структуры может повлиять на реакционную способность и поведение такого контрастного агента в живом организме. Примерами такого подхода являются гиперполяризация аминокислот [154], олигопептидов [155, 156], производных глюкозы [157] и барбитуратов [158].

Метод ИППЯ представляет интерес не только как способ получения растворов гиперполяризованных контрастных агентов, но и как способ получения контрастных агентов в газовой фазе. Например, с помощью гетерогенного гидрирования параводородом можно получать гиперполяризованный пропан – перспективный контрастный агент для МРТ лёгких [159]. К настоящему времени показано, что гиперполяризованный пропан, полученный гетерогенным гидрированием пропилена на катализаторе Rh/TiO₂, можно использовать для 3D МРТ-визуализации модельных объектов с высоким пространственным разрешением (625 × 625 × 625 мкм³) за 17.4 секунды [8]. Существенной проблемой для использования гиперполяризованного пропана является короткое время релаксации гиперполяризации (~0.6 с в сильном магнитном поле и в магнитном поле Земли). Однако было установлено, что в магнитном поле слабopольного спектрометра ЯМР (0.05 Тл) время релаксации значительно выше и достигает ~4.7 с [160]. Важно, что ЯМР и МРТ детекцию гиперполяризованного пропана можно эффективно проводить в слабом магнитном поле с помощью импульсной последовательности SLIC, позволяющей превратить долгоживущее состояние гиперполяризованного пропана в наблюдаемую намагниченность [160]. Ещё большее время жизни (~6 с) наблюдается для пропана-d₆ в слабом магнитном поле [108]. Другим подходом к увеличению времени жизни гиперполяризованного пропана является повышение давления. Так, при давлении 7.6 атм время релаксации гиперполяризованного пропана составляет ~4.5 с в сильном магнитном поле (9.4 Тл) [161] и ~13 с в слабом магнитном поле (0.05 Тл) [162]. Ещё большие времена жизни (~30 с) достигаются при растворении гиперполяризованного пропана в органическом растворителе [163].

Стоит отметить, что гиперполяризованные газы можно получать и при использовании гомогенных катализаторов гидрирования. Было показано, что при барботировании смеси ненасыщенного газообразного субстрата (пропилен или пропина) с параводородом через раствор гомогенного катализатора продукт реакции переходит в газовую фазу с частичным сохранением гиперполяризации [164]. Таким образом, данный подход можно использовать для непрерывного получения гиперполяризованных газов по аналогии с гидрированием на гетерогенном катализаторе. Позже было показано, что более эффективной является методика проведения экспериментов, при которой реагенты подаются в раствор гомогенного катализатора по отдельности: вначале раствор насыщается субстратом (пропиленом), а уже

затем через него барботируется параводород [165]. Также в качестве источника гиперполяризованного газа можно использовать комплексы переходных металлов с координированными к металлу ненасыщенными лигандами. Данный подход был продемонстрирован на примере водорастворимого комплекса $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{L})]\text{BF}_4$, где L – 1,4-бис((фенил-3-пропансульфонат)фосфино)бутан [166]. При барботировании параводорода через раствор этого комплекса происходит гидрирование норборнадиенового лиганда в гиперполяризованный норборнен, который из-за нерастворимости в воде переходит в газовую фазу с сохранением гиперполяризации.

Таким образом, метод индуцированной параводородом поляризации ядер является перспективным для получения гиперполяризованных контрастных агентов для приложений в медицине. Существенным достоинством ИППЯ по сравнению с другими методами гиперполяризации, такими как динамическая поляризация ядер [167, 168] и оптическая накачка благородных газов [159, 169], является его низкая стоимость. Так, ИППЯ не требует использования крайне дорогостоящего оборудования для гиперполяризации и детекции контрастных агентов, что затрудняет широкое внедрение вышеуказанных методов в медицинскую практику. Поэтому, несмотря на ряд сложностей, развитие метода ИППЯ для медицинских предложений является очень перспективным.

4. Краткий обзор изученных в работе гетерогенных каталитических реакций

4.1. Селективное гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Процессы получения ряда продуктов фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности включают в себя стадию селективного гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Как правило, гидрирование связи $\text{C}=\text{C}$ термодинамически более выгодно, чем гидрирование связи $\text{C}=\text{O}$, поэтому селективное гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений в ненасыщенные спирты является непростой задачей. В тонком органическом синтезе для этих целей используются металлгидриды (NaBH_4 , LiAlH_4) или восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею [170], однако для промышленности такие методы являются неоптимальными из-за высокой стоимости и сложности проведения процесса. Гораздо более предпочтительным является использование реакции гетерогенного каталитического гидрирования. Поэтому в настоящее время усилия многих учёных сосредоточены на разработке катализаторов, проявляющих высокую селективность к гидрированию связи $\text{C}=\text{O}$ [61, 62, 171, 172].

При гетерогенном гидрировании α,β -ненасыщенных карбонильных соединений возможно образование трёх основных продуктов – ненасыщенного спирта, насыщенного

альдегида и насыщенного спирта (см. рисунок 15). Также в качестве побочных продуктов могут образовываться углеводороды в результате протекания гидрогенолиза связи C–O и декарбонилирования [62, 173, 174]. В качестве катализаторов гетерогенного гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений обычно используют нанесённые металлические катализаторы. Селективность гидрирования зависит от большого количества факторов, таких как природа катализатора (активного компонента, носителя и промоторов), природа субстрата, а также условий проведения реакции [62, 175].

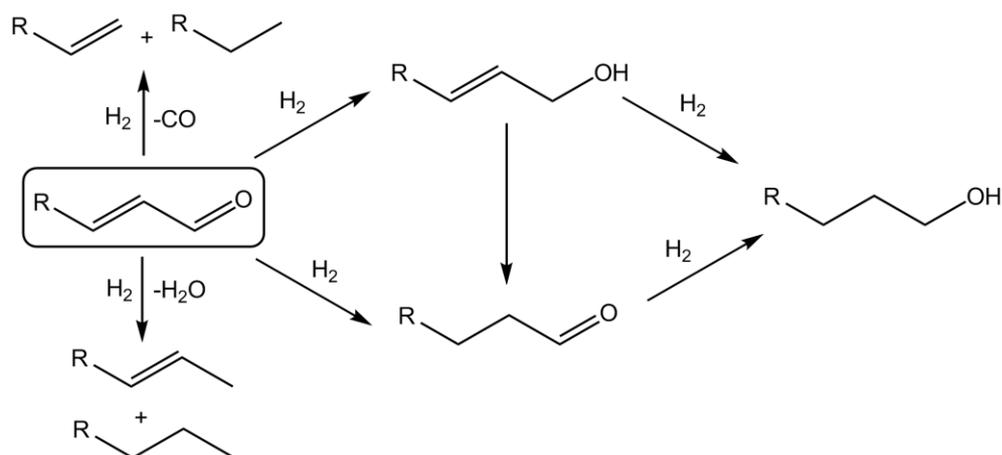


Рисунок 15. Схема возможных путей гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Природа металла оказывает существенное влияние на селективность гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Так, селективность по отношению к ненасыщенному спирту уменьшается в ряду $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd}$, вплоть до практически полного отсутствия селективности для палладиевых катализаторов [62, 175]. По-видимому, это связано с уменьшением размера d-орбиталей, что приводит к уменьшению отталкивающих взаимодействий между электронами металла и связи C=C. В результате адсорбция субстрата по связи C=C становится более выгодной, что приводит к её большей реакционной способности. Повышение электронной плотности на металле приводит к увеличению отталкивающих взаимодействий между металлом и связью C=C, что ослабляет адсорбцию субстрата по связи C=C и, наоборот, усиливает адсорбцию по связи C=O. Этого можно достичь различными способами: добавлением оснований (аминов, фосфинов, гидроксидов) или использованием электронодонорных носителей, например, графита [62]. Нередко высокую селективность проявляют биметаллические катализаторы, в которых платиновые металлы (Pt, Ru, Rh) модифицируются более электроположительным металлом (Sn, Ge, Fe, Co, Ni, Zn, Mn и др.). Повышение селективности может быть связано как с увеличением электронной плотности на

платиновом металле, так и с активацией адсорбции субстрата по связи C=O в случае, когда второй металл выступает в качестве Льюисовского кислотного центра [62, 175].

На селективность гидрирования также оказывают влияние стерические препятствия на поверхности металла, вызванные типом грани, а также размером и формой металлических частиц. Так, показано, что при гидрировании 3-метилбут-2-енала (преналя) селективность к образованию ненасыщенного спирта на грани Pt(111) выше, чем на грани Pt(110) [174, 176]. Это вызвано большими стерическими препятствиями для адсорбции субстрата по замещённой связи C=C на грани Pt(111). Добиться большей селективности по отношению к ненасыщенному спирту можно и путём увеличения размера частиц металла [62]. Поверхность частиц большего размера имеет больший радиус кривизны, в пределе приближаясь к плоскости. На плоской поверхности больше стерических препятствий для адсорбции субстрата по замещённой связи C=C. Стерические препятствия также могут быть созданы за счёт окружения частиц активного компонента, например, при использовании микропористых носителей (в частности, цеолитов) или объёмных лигандов, покрывающих поверхность [62]. Важно, что селективность гидрирования сильно зависит от наличия заместителей при связи C=C субстрата, поскольку в этом случае осложняется их адсорбция по связи C=C и повышается селективность гидрирования связи C=O.

Таким образом, разработка катализаторов для селективного гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений является достаточно сложной задачей, требующей учёта множества различных факторов. Более того, ситуация существенно осложняется тем, что механизм этой реакции до конца не установлен. Индуцированная параводородом поляризация ядер является одним из наиболее информативных методов исследования механизмов реакций гидрирования. Поэтому использование данного метода для изучения гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений является очень актуальным.

4.2. Гидродесульфуризация тиофена

Очистка нефти и нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива) от серосодержащих примесей является важной задачей для промышленности. Такие примеси отравляют используемые в процессах нефтепереработки катализаторы, а также вызывают коррозию установок. Кроме того, наличие серосодержащих соединений в топливе приводит к выделению при его сжигании SO₂, что нежелательно из-за загрязнения окружающей среды. Для удаления серосодержащих примесей из нефтяных фракций используется процесс каталитической гидродесульфуризации, в ходе которого разрываются связи C-S, что приводит к образованию углеводородов и H₂S [63, 64, 177]. В промышленности гидродесульфуризацию проводят на

катализаторах $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированных кобальтом или никелем [177, 178]. Работа данных катализаторов в процессе гидродесульфуризации активно исследовалась экспериментальными [179–182] и теоретическими [183, 184] методами. Модельным соединением для исследования реакции гидродесульфуризации является тиофен, который также является одной из наиболее распространённых серосодержащих примесей в продуктах нефтепереработки. Несмотря на большой объём исследований, механизм гидродесульфуризации тиофена по-прежнему является предметом обсуждения [185–187]. Для этой реакции предложено два различных пути протекания: маршрут гидрирования и маршрут прямой десульфуризации (см. рисунок 16) [188]. В первом случае вначале происходит гидрирование связей $\text{C}=\text{C}$ тиофена, а уже затем идёт десульфуризация [187], в то время как во втором случае вначале происходит гидрогенолиз связей $\text{C}-\text{S}$, а далее идёт гидрирование образующихся при этом ненасыщенных C_4 углеводородов [189]. Таким образом, исследование механизма гидродесульфуризации тиофена с помощью индуцированной параводородом поляризации ядер является интересной задачей.

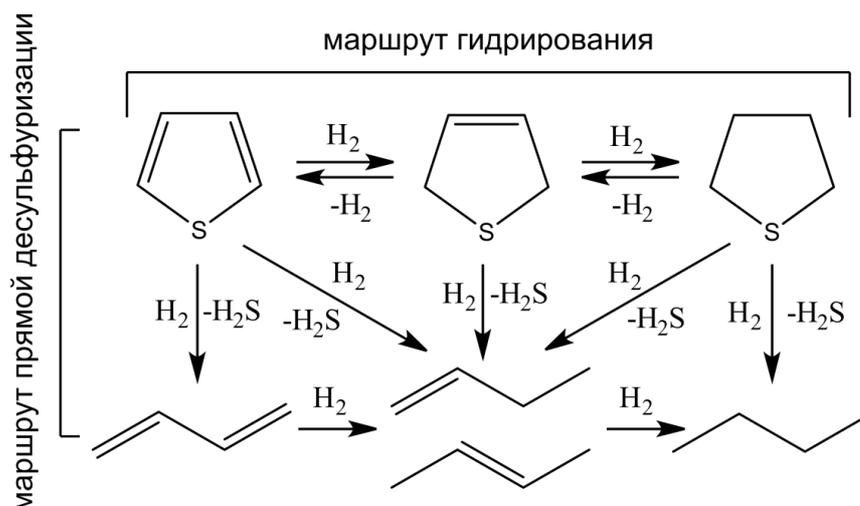


Рисунок 16. Схема возможных путей гидродесульфуризации тиофена.

4.3. Гидрирование ароматических углеводородов

Гидрирование ароматических углеводородов является важным процессом для очистки топлива в нефтехимической промышленности. Стандартные промышленные катализаторы для этих процессов содержат в качестве активного компонента такие относительно недорогие металлы как Ni, Co, Mo, W [190]. Однако эти катализаторы проявляют активность только при высоких температурах, при которых термодинамическое равновесие смещается в сторону процессов дегидрирования [191]. В то же время катализаторы на основе благородных металлов в целом более активны и могут быть использованы при более низких температурах [191]. Стандартной реакцией на проверку активности катализаторов в гидрировании ароматических

соединений является гидрирование бензола в циклогексан. Детальное понимание механизма этой реакции важно для разработки эффективного катализатора для гидрирования ароматических соединений. Несмотря на большое количество экспериментальных [192, 193] и теоретических [194, 195] работ в этой области, пока что нет ясного представления о механизме гидрирования бензола. Есть свидетельства того, что гидрирование бензола подчиняется механизму Хориути-Поляни, который предполагает последовательное присоединение шести атомов водорода. Расчёты по теории функционала плотности предсказывают, что наиболее энергетически выгодным путём реакции на Pt(111) является присоединение трёх атомов водорода в положения 1, 3 и 5 ароматического цикла [194, 196]. В то же время большинство кинетических моделей предполагают последовательное присоединение водорода с промежуточным образованием циклогексадиенов и циклогексена. Кроме того, есть свидетельства того, что гидрирование бензола может протекать по адсорбционно-ударному механизму Или-Ридила [192]. Таким образом, в настоящее время нет общепринятого мнения о механизме гидрирования ароматических соединений. Поэтому исследование этого механизма методом индуцированной параводородом поляризации ядер представляет интерес.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Материалы и реактивы

В работе использовались следующие материалы и реактивы: водород, акролеин (Fluka, >95%), кротоновый альдегид (Sigma-Aldrich, >99.5%), ацетон, пропаналь, тиофен (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 1,3-бутадиен, пропилен, бензол, толуол, циклогексен (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 1,3-циклогексадиен (Sigma-Aldrich, 97%), 1,4-циклогексадиен (Sigma-Aldrich, 97%), фуран (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 2,3-дигидрофуран (Acros Organics, $\geq 98\%$), 2,5-дигидрофуран (Acros Organics, 98%), тетрагидрофуран, пропин (Sigma-Aldrich, 98%), 1-бутин (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 2-бутин (Sigma-Aldrich, 99%), 1-бутен, винилацетат (Sigma-Aldrich, >99%), NaOH (Fluka, >98%), D₂O (ООО «Астрахим», Санкт-Петербург, Россия, 99.96%), MoS₂ (Sigma-Aldrich), FeO(OH) (Sigma-Aldrich), RhCl₃·3H₂O, 10%-ный водный раствор Pd(NO₃)₂ в 10%-ной азотной кислоте (Sigma-Aldrich), H₂[PtCl₆]·6H₂O, Pd(CH₃CO₂)₂ (Sigma-Aldrich), Pb(CH₃CO₂)₂ (Sigma-Aldrich), Zn(CH₃CO₂)₂ (Sigma-Aldrich), Mn(CH₃CO₂)₃ (Sigma-Aldrich), Sn(CH₃CO₂)₂ (Sigma-Aldrich), Ag(CH₃CO₂) (Sigma-Aldrich), Au(CH₃CO₂)₃ (Alfa-Aesar), MoO₃ (ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург, Россия, $\geq 99.0\%$), лимонная кислота (ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург, Россия, $\geq 99.8\%$), 25%-ный водный раствор гидроксида тетраметиламмония (Acros), γ -Al₂O₃ (Sasol), γ -Al₂O₃ (ЗАО «Промкатализ», Рязань, Россия), TiO₂ (Hombifine), ZrO₂ (ЗАО «ТСП», Екатеринбург, Россия), SiO₂ (Sigma-Aldrich), выщелоченное алюмосиликатное стекловолокно (АО «НПО Стеклопластик», Россия).

2. Методики приготовления катализаторов

Использовавшиеся в работе платиновые, палладиевые и родиевые катализаторы были приготовлены сотрудниками Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН И. Э. Бекк, А. К. Худорожковым, Е. А. Иноземцевой и к. х. н. Л. М. Ковтуновой.

В качестве исходного предшественника для получения родиевых катализаторов использовался RhCl₃·3H₂O. Оксид родия(III) был получен разложением RhCl₃·3H₂O при 800 °С в течение 2 часов. Полученный твёрдый остаток был промыт горячей водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (с нитратом серебра). Родиевая чернь была получена медленным восстановлением водного раствора RhCl₃ формиатом натрия при 80 °С. Образовавшийся чёрный осадок был отфильтрован и промыт горячей водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Для приготовления нанесённых родиевых катализаторов использовался ~10%-ный водный раствор нитрата родия(III). Для его получения к водному раствору RhCl₃ при 80 °С добавили гидроксид натрия до достижения pH = 10. Образовавшийся желтоватый осадок

$\text{Rh}(\text{OH})_3$ отфильтровали, промыли горячей водой и растворили в азотной кислоте (плотность 1.35 г/мл) с последующим разбавлением водой до получения 10%-го раствора нитрата родия(III). Для приготовления родиевых катализаторов, использовавшихся для выполнения экспериментов, описанных в разделе 4.2 главы 3, использовались растворы $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 25 г/л (для приготовления 1%-го катализатора) и 250 г/л (для приготовления 23.2%-го катализатора). В последнем случае к раствору перед пропиткой носителя добавляли 5 капель 25%-го водного раствора гидроксида тетраметиламмония (Acros).

В качестве исходного предшественника для получения нанесённых палладиевых катализаторов использовался коммерчески доступный 10%-ный водный раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в 10%-ной азотной кислоте (Sigma-Aldrich 380040).

В качестве исходного предшественника для получения нанесённых платиновых катализаторов использовался водный раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вначале к раствору $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли гидроксид натрия при 80 °С до достижения $\text{pH} = 13$. Образовавшийся желтоватый осадок $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ отфильтровали, промыли ледяной уксусной кислотой до достижения $\text{pH} = 4.5$ и растворили в азотной кислоте (плотность 1.35 г/мл) с последующим разбавлением водой до получения 20%-го раствора нитрата платины(IV).

В качестве исходных предшественников для получения нанесённых биметаллических катализаторов использовались ацетаты палладия(II), свинца(II), цинка(II), марганца(III), олова(II), серебра(I) и золота(III). Из них были приготовлены растворы двойных ацетатов $\text{Pd}_x\text{M}_y(\text{CH}_3\text{CO}_2)_z$ ($\text{M} = \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$) по методике из работы [197].

Для приготовления катализаторов использовались носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol, удельная поверхность по БЭТ 215 м²/г), TiO_2 (Hombifine, удельная поверхность по БЭТ 70 м²/г или 107 м²/г), ZrO_2 (ЗАО «ТСП», Екатеринбург, удельная поверхность по БЭТ 100 м²/г) и SiO_2 (Sigma-Aldrich, удельная поверхность по БЭТ 350 м²/г). Носители были измельчены до порошкообразного вида, прокалены при 500 °С в течение 2–5 часов и высушены при 120 °С в течение 2 часов. Нанесённые металлические катализаторы были приготовлены методом пропитки гранулированных носителей избытком растворов соответствующих предшественников (нитратов родия(III), палладия(II) и платины(IV) или двойных ацетатов $\text{Pd}_x\text{M}_y(\text{CH}_3\text{CO}_2)_z$ ($\text{M} = \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$)). Избыток растворителя после пропитки отгонялся с помощью ротационного испарителя. После этого образцы высушивали при 120 °С в течение 3–4 часов, а затем прокаливали при 400 °С в течение 3–4 часов. Далее образцы восстанавливали водородом в кварцевом проточном реакторе при 300–330 °С в течение 3 часов.

Данные по содержанию металлов, количеству поверхностных атомов металлов и размеру частиц для нанесённых металлических катализаторов приведены в таблице 5 в дополнительных материалах.

Катализатор $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был приготовлен в лаборатории к. х. н. Г. А. Бухтияровой в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Для этого цилиндрические гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗАО «Промкатализ», Рязань, Россия, диаметр гранул 1.5 мм, площадь поверхности по БЭТ $208 \text{ м}^2/\text{г}$, объём пор $0.68 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 13.1 нм) были пропитаны водным раствором с концентрациями молибдена 2.8 М и лимонной кислоты 2 М, полученным растворением необходимых количеств MoO_3 и лимонной кислоты. Далее гранулы высушили при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов, измельчили и просеяли через сита для получения фракции с размерами частиц 0.14–0.25 мм. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), содержание молибдена в полученном образце составило 12.1% по массе (после прокаливания образца при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов). Для приготовления катализатора с высокодисперсной фазой MoS_2 на поверхности Al_2O_3 прокаливание не проводили, а вместо этого предшественник обрабатывали смесью H_2S (5% по объёму) и H_2 (95% по объёму) при $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Палладиевый катализатор, нанесённый на стекловолокно, был приготовлен сотрудником Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. Ю. К. Гуляевой. Стекловолокна диаметром 7 мкм свили в нити. Катализатор был приготовлен ионным обменом с водным раствором $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с концентрацией палладия 0.5 г/л (рН 7.9) при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Затем образцы промывали деионизованной водой для удаления палладиевых соединений с внешней поверхности стекловолокон, сушили при комнатной температуре, прокаливали при $340 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и восстанавливали 1%-ным водным раствором гидразина при комнатной температуре.

Катализатор Au/MWCNT был приготовлен в Институте химической технологии UPV-CSIC (Валенсия, Испания) в лаборатории профессора А. Кормы. Методика приготовления, а также данные по характеристике этого катализатора физико-химическими методами подробно описаны в работе [198]. Многостенные углеродные нанотрубки обрабатывали водным раствором полиаллиламина (концентрация 1 г/л, рН = 9). После удаления избытка полиаллиламина нанотрубки суспендировали в 50 мл воды при рН = 9 и добавляли водные растворы HAuCl_4 и цитрата натрия (мольное соотношение цитрата к Au 1700 : 1). После выдерживания при комнатной температуре в течение 3 дней цитрат-ионы были удалены и

образец был высушен лиофильной сушкой. Содержание золота в полученном катализаторе составило 0.1%.

Катализаторы Cu/SiO_{2-700} были приготовлены в Швейцарской высшей технической школе Цюриха (ETH Zürich) в лаборатории профессора К. Копере. Методика приготовления, а также данные по характеристике этого катализатора физико-химическими методами подробно описаны в работе [199]. Катализатор Cu/SiO_{2-700} получали прививанием $[\text{Cu}_5\text{Mes}_5]$ (Mes – мезитил) на оксид кремния, частично дегидроксилированный при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (SiO_{2-700}), с последующим восстановлением в потоке водорода при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Катализатор $\text{Cu}_3\text{P-Cu/SiO}_{2-700}$ получили пропиткой Cu/SiO_{2-700} трициклогексилфосфином. По данным высокоугловой кольцевой темнопольной просвечивающей растровой микроскопии средний размер частиц меди в катализаторах составлял $1.9 \pm 3\text{ нм}$ [199].

3. Оборудование и методики для характеристики катализаторов

Исследования по определению текстурных характеристик носителей были проведены сотрудником Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. М. С. Мельгуновым. В случае платиновых катализаторов текстурные характеристики носителей были определены по данным низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с использованием анализатора удельной поверхности ASAP 2400 (Micrometrics, США). Величины удельной поверхности были рассчитаны методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) по начальному участку изотермы адсорбции N_2 в области $p/p_0 = 0.05\text{--}0.2$. Величины удельной поверхности носителей в случае палладиевых катализаторов были определены методом БЭТ по тепловой адсорбции аргона. Суммарный объём пор носителей определялся с помощью метода ртутной порометрии на приборе Pore Sizer 9300 (Micrometrics, США).

Исследования по определению содержания металлов на поверхности были выполнены сотрудником Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН А. Б. Аюповым методом хемосорбции водорода на автоматическом анализаторе адсорбции газов Autosorb-1-C-MS/TCD (Quantachrome Instruments, США).

Элементный анализ катализаторов был проведён сотрудниками аналитической лаборатории Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе Optima 4300 DV (Perkin-Elmer, Франция). Элементный анализ стекловолокна, использованного в качестве носителя для приготовления катализаторов, был выполнен на приборе Varian 710-ES (Varian, Австралия) (см. таблицу 6 в дополнительных материалах).

Исследования по определению размеров частиц нанесённых металлов проводились сотрудниками Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. В. И. Зайковским и к. ф.-м. н. Е. Ю. Герасимовым методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Снимки ПЭМ были получены на электронном микроскопе JEM 2010 (Jeol, Япония) с разрешением по решётке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы нанесённых металлических катализаторов закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру электронного микроскопа. Образцы катализатора $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносили на медную сетку диспергированием спиртовой суспензии образцов ультразвуковым диспергатором. Для определения размеров частиц и их распределения по размерам использовали программу «Analysis, iTEM v.5» (Soft Imaging System GmbH, 2004). В расчётах распределения частиц по размерам учитывалось 100–500 частиц для каждого образца. Изображения ПЭМ катализаторов $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Rh/TiO_2 (с содержанием металла 23.2%) приведены в дополнительных материалах (см. рисунок 80 и рисунок 81).

Исследования по определению зарядового состояния металлов проводились сотрудниками Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. И. П. Просвириным и к. х. н. А. В. Бухтияровым с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировались на спектрометре SPECS с полусферическим анализатором энергии PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновским монохроматором FOCUS-500 (излучение Al K_α , $h\nu = 1486.6$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по пикам $\text{Au}4f_{7/2}$ (энергия связи 84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (энергия связи 932.67 эВ). Образцы закреплялись на двустороннюю проводящую медную клейкую ленту. Энергии связи для пиков калибровались относительно пика $\text{C}1s$ (энергия связи 284.8 эВ), соответствующего поверхностным углеводородным отложениям. В качестве образцов сравнения использовались металлические плёнки родия и палладия, а также порошки Rh_2O_3 и PdO . При исследовании катализаторов Rh/TiO_2 с массовым содержанием металла 15%, пропитанных жидкими бензолом, циклогексаном, циклогексеном, 1,3-циклогексадиеном или 1,4-циклогексадиеном, образцы помещались на сетку из нержавеющей стали. В качестве образцов сравнения в этом случае использовались непропитанные образцы Rh/TiO_2 и TiO_2 , а также образцы TiO_2 , пропитанные бензолом и 1,3-циклогексадиеном. Процесс размещения образцов в приборе занимал не более минуты для минимизации контакта образцов с воздухом. Энергии связи для пиков калибровались относительно пика $\text{Ti}2p$ (энергия связи 458.8 эВ), соответствующего Ti^{4+} в TiO_2 . Разложение спектров РФЭС на компоненты проводилось с помощью компьютерной программы XPS Peak 4.1. Для количественного анализа интегральные интенсивности спектров корректировались в соответствии с факторами чувствительности атомов [200]. Спектры РФЭС

некоторых использовавшихся катализаторов приведены на рисунке 82 в дополнительных материалах.

4. Методики получения параводорода

Для обогащения водорода пара-изомером использовалось два подхода. В первом подходе проводилось обогащение параводородом до его концентрации от 83–85% до ~92% с помощью генератора параводорода BRHG-90 (Bruker, Германия). Во втором подходе проводилось обогащение до концентрации *n*-H₂ ~50% медленным пропуском водорода через слой катализатора орто-пара конверсии FeO(OH) (Sigma-Aldrich) в скрученной в спираль медной трубке, погружённой в сосуд Дьюара с жидким азотом. В обеих методиках проведения экспериментов обогащённый параводородом газ собирался в алюминиевый баллон объёмом 1 л для дальнейшего использования в чистом виде, либо в смеси с заранее набранным в баллон субстратом.

Водород, обогащённый до концентрации *n*-H₂ 91–92%, использовался для проведения экспериментов, описанных в разделах 1.4 и 2.2 главы 3 диссертации. Водород, обогащённый до концентрации *n*-H₂ 83–85%, использовался для проведения экспериментов, описанных в разделе 1.3 главы 3. Для проведения экспериментов, описанных в разделах 1.1, 1.2, 2.1, 3.1, 3.2, 4.1 и 4.2 главы 3, использовался водород, обогащённый до концентрации *n*-H₂ 50%. Для сокращения записи и удобства понимания далее параводородом будет называться любая смесь орто- и параводорода с их неравновесным содержанием. Смесь с содержанием ортоводорода 75% и параводорода 25% (то есть их равновесным содержанием при температуре ≥ 225 K) далее будет называться нормальным водородом.

5. Методики проведения каталитических и ЯМР экспериментов

Большинство описанных в диссертации каталитических и ЯМР экспериментов было проведено в Международном томографическом центре СО РАН. Далее представлено подробное описание методик проведения этих экспериментов. Эксперименты, описанные в разделе 4.2 главы 3 диссертации, были выполнены в Институте визуализации университета Вандербилта (Нэшвилл, Теннесси, США). Описание методик проведения этих экспериментов приведено в конце данного раздела.

Для накопления параводорода или приготовления газовых смесей использовалась экспериментальная установка, сконструированная сотрудниками Международного томографического центра СО РАН к. х. н. И. В. Сковпиным, к. х. н. В. В. Живонитко и к. х. н. К. В. Ковтуновым (см. рисунок 17). В случае проведения экспериментов по газофазному гидрированию акролеина, кротонового альдегида, ацетона, пропаналя, *n*-пропанола, тиофена,

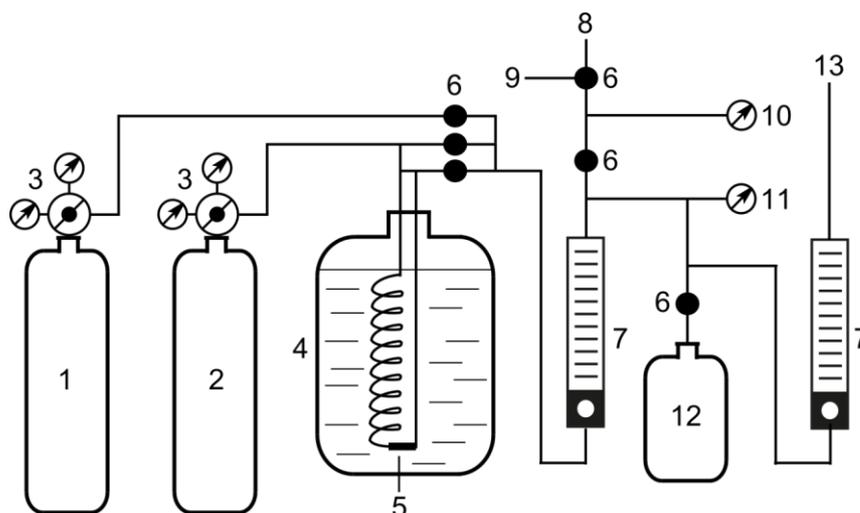


Рисунок 17. Схема экспериментальной установки для приготовления газовых смесей: 1 – баллон с гелием; 2 – баллон с водородом; 3 – редуктор; 4 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 5 – катализатор орто-пара конверсии; 6 – кран; 7 – ротаметр; 8 – соединение с вакуумным насосом; 9 – соединение с баллоном с газообразным субстратом или атмосферой; 10 – вакуумметр; 11 – манометр; 12 – баллон для накопления параводорода или приготовления газовых смесей; 13 – подвод газа к спектрометру ЯМР, реактору или колбе с жидким субстратом.

бензола, толуола, циклогексена, 1,3-циклогексадиена, 1,4-циклогексадиена, 2,3-дигидрофурана, 2,5-дигидрофурана, винилацетата, а также по жидкофазному гидрированию винилацетата, описанному в разделе 4.1 главы 3, набранный в накопительном баллоне водород барботировался через жидкий субстрат, находящийся в колбе с отводом объёмом 50 мл. В результате образовывались смеси паров субстрата и водорода с соотношением их концентраций, определяющимся давлением насыщенных паров (см. таблицу 7 в дополнительных материалах). В случае гидрирования 1,3-бутадиена, 1-бутина, 1-бутена в баллоне приготавливались смеси с мольным соотношением субстрата к водороду 1 : 4, в случае гидрирования пропилена на MoS_2 – смесь состава 1 : 3, в случае гидрирования пропина на алюмосиликатных стекловолоконистых катализаторах – смесь состава 1 : 9. В случае проведения жидкофазного гидрирования акролеина была приготовлена смесь с соотношением субстрат/параводород 1 : 8 путём испарения необходимого количества акролеина в предварительно вакуумированный баллон с последующим добавлением параводорода. Для газофазного гидрирования 2-бутина на Pd/TiO_2 в экспериментах PASADENA использовалась приготовленная таким же способом смесь 2-бутина и параводорода с соотношением 1 : 30, для гидрирования 2-бутина на Pd/TiO_2 и Rh/TiO_2 в экспериментах ALTADENA использовалась смесь состава 1 : 9, для гидрирования 2-бутина на Cu/SiO_2 использовалась смесь 2-бутина, параводорода и гелия с соотношением 1 : 11 : 5. Для газофазного гидрирования фурана

использовалась приготовленная таким же способом смесь фурана и параводорода с соотношением 1 : 4. Для проведения экспериментов по изучению кинетики гидрирования пропилена приготавливались смеси, содержащие 20% пропилена (по объёму), от 20 до 80% водорода с шагом в 10% с соотношением *o*-H₂ и *n*-H₂ 1 : 1 и гелий.

В экспериментах PASADENA полученные газовые смеси через тефлоновый капилляр внешним диаметром 1.6 мм подавались в нижнюю часть ампулы ЯМР диаметром 10 мм с закручивающейся крышкой, находящейся внутри ЯМР-спектрометра и содержащей навеску катализатора. Тефлоновый капилляр был пропущен через тефлоновую трубку внешнего диаметра 6.35 мм, которая использовалась для вывода реакционной смеси из ампулы ЯМР. Для проведения экспериментов по изучению кинетики гидрирования пропилена и в экспериментах с катализатором Au/MWCNT в верхней части тефлонового капилляра устанавливалась вставка с активированным углем, обеспечивающая быструю релаксацию неполяризованных пропилена и пропана к магнитному полю ЯМР-спектрометра, что необходимо для проведения корректных количественных измерений усиления сигнала ЯМР в экспериментах PASADENA [7]. Ампула ЯМР нагревалась до необходимой температуры (максимально до 130 °С) с помощью встроенной в спектрометр нагревательной приставки.

В экспериментах ALTADENA газовые смеси подавались в медный или стальной реактор внешним диаметром 6.35 мм, содержащий навеску катализатора, упакованную между двумя кусочками стеклоткани. В экспериментах со стекловолоконистыми катализаторами две нити длиной 9 см и толщиной 1 мм помещали в медный реактор параллельно ему. В экспериментах с катализаторами Cu/SiO₂ образцы помещались в реактор в перчаточном боксе в атмосфере аргона, после чего вход и выход в реактор перекрывался кранами. Все линии непосредственно перед проведением экспериментов с Cu/SiO₂ вакуумировали. Реактор нагревался до необходимой температуры с помощью трубчатой печи, оснащённой термопарой. Далее смесь продуктов реакции подавалась в пустую ампулу ЯМР, находящуюся внутри ЯМР-спектрометра, так же, как и в случае проведения экспериментов PASADENA. При гидрировании соединений, находящихся в жидком состоянии при стандартных условиях и комнатной температуре, ампула нагревалась до температуры 100–130 °С для предотвращения их конденсации. Схема проведения экспериментов PASADENA и ALTADENA представлена на рисунке 18 на примере газофазного гидрирования паров жидких субстратов.

В экспериментах по гидрированию винилацетата, описанных в разделе 4.1 главы 3 диссертации, смесь паров винилацетата и параводорода пропускали через скрученную несколько раз медную трубку внешним диаметром 3.2 мм и длиной ~2.5 м, нагревавшуюся в

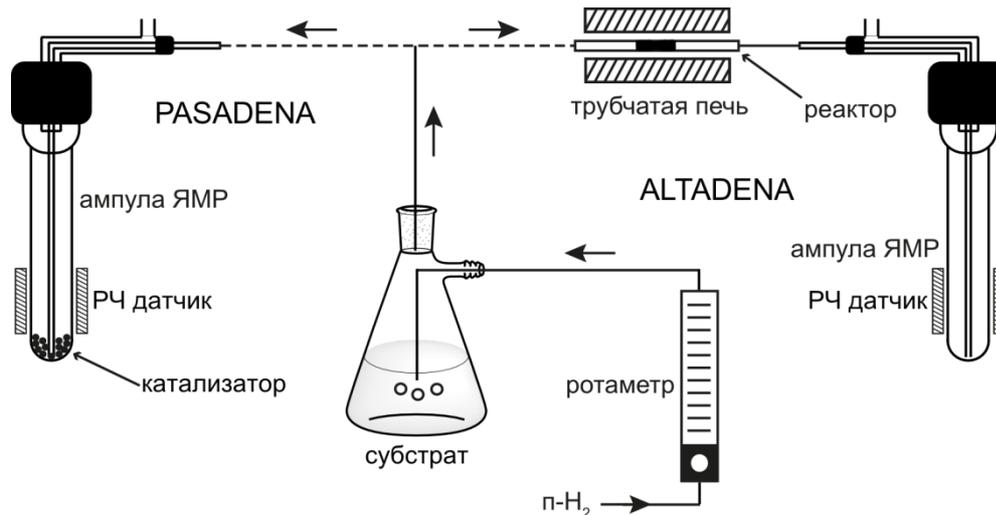


Рисунок 18. Схема проведения экспериментов PASADENA и ALTADENA на примере газофазного гидрирования паров жидких субстратов.

трубчатой печи до температуры 150 °С. Далее газовую смесь по тefлоновым капиллярам диаметром 1.6 мм подавали в ампулу ЯМР диаметром 10 мм, находящуюся внутри спектрометра ЯМР при температуре 90 °С. В экспериментах по гидролизу винилацетата газовая смесь подавалась непосредственно в находящийся в ампуле 1 М раствор NaOH в D₂O объёмом 2 мл. В экспериментах по жидкофазному гидрированию винилацетата газовая смесь подавалась в ампулу ЯМР с 2 мл D₂O и 16 мг катализатора Rh/TiO₂. В остальных экспериментах катализатор Rh/TiO₂ был помещён между двумя кусочками стеклоткани в тefлоновый капилляр диаметром 3.2 мм, находящийся в середине ампулы ЯМР немного выше чувствительной зоны датчика ЯМР. Газовая смесь проходила через слой катализатора и далее поступала в нижнюю часть ампулы ЯМР, которая либо была пуста (в экспериментах по детектированию гиперполяризованного этилацетата в газовой фазе), либо содержала 2 мл D₂O (в экспериментах по растворению гиперполяризованного этилацетата), либо содержала 2 мл 1 М раствора NaOH в D₂O (в экспериментах по гидролизу гиперполяризованного этилацетата). Скорость потока газа составляла 14 мл/с. Схема расположения катализатора в таких экспериментах представлена на рисунке 83 в дополнительных материалах.

Все эксперименты по каталитическому гидрированию проводились при атмосферном давлении. Скорость газового потока (от 0.4 до 17 мл/с) контролировали с помощью ротаметра Aalborg. Как правило, катализаторы тестировали без предварительной обработки. Исключением является гидрирование пропилена на MoS₂, где катализатор предварительно активировали в потоке смеси 18% H₂ и 82% He при 300 °С в течение 4 часов, а затем в вакууме при 500 °С в течение 4 часов. Также в гидродесульфуризации тиофена на MoS₂/Al₂O₃ катализатор предварительно выдерживали в реакционной смеси в течение 15 часов при комнатной

температуре. Дополнительные условия проведения экспериментов (масса катализатора, температура реактора) представлены в дополнительных материалах (см. таблицу 8). В экспериментах по исследованию кинетики гидрирования пропилена использовали 30 мг катализатора Pt/Al₂O₃ с размером частиц 0.8 нм и содержанием Pt на поверхности 44.7 мкмоль/г, температура реактора составляла 100 °С, скорость газового потока – 5.1 мл/с.

Для регистрации спектров ЯМР использовался спектрометр ЯМР Bruker AV 300 с напряжённостью магнитного поля 7.1 Тл. Спектры ¹H ЯМР регистрировались в стационарном режиме во время пропускания реакционной смеси, либо сразу же после остановки потока газа. В экспериментах PASADENA для регистрации сигнала обычно использовался 45°-ный радиочастотный импульс, в экспериментах ALTADENA – 90°-ный импульс (так как такие длительности импульса обеспечивают наибольшую интенсивность сигналов от гиперполяризованных протонов в экспериментах PASADENA и ALTADENA [23]). В экспериментах по гидрированию пропилена на MoS₂ для регистрации сигнала ЯМР использовался 30°-ный радиочастотный импульс.

Для проведения экспериментов, описанных в разделе 4.2 главы 3 диссертации, использовалась экспериментальная установка, схематически изображённая на рисунке 19. Для гидрирования использовались 80 мМ растворы винилацетата в бензоле-d₆, ДМСО-d₆, метаноле-d₄ или D₂O, полученные растворением 68.8 мг винилацетата в 10 мл растворителя. В ампулу ЯМР внешним диаметром 5 мм с толщиной стенок 0.77 мм помещали 30 мг катализатора Rh/TiO₂ с содержанием металла 1% или 23.2%, затем добавляли 0.5 мл раствора винилацетата. Далее в ампулу ЯМР закачивали параводород до необходимого давления (вплоть до 7.1 атм) и нагревали до необходимой температуры (70 °С в случае бензола-d₆ и ДМСО-d₆, 50 °С в случае метанола-d₄, 90 °С в случае D₂O) с помощью встроенной в спектрометр нагревательной

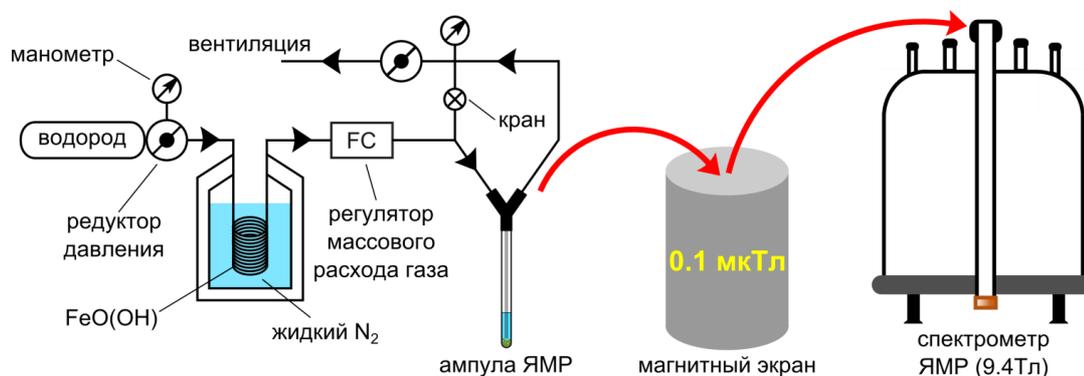


Рисунок 19. Схема экспериментальной установки для проведения экспериментов по жидкофазному гидрированию ненасыщенных соединений параводородом с последующим переносом гиперполяризации с протонов на ядра ¹³C.

приставки. Далее параводород барботировали через раствор в течение 20–25 секунд при скорости потока газа 70–150 стандартных кубических сантиметров в минуту, при этом ампула ЯМР находилась внутри спектрометра ЯМР (в экспериментах PASADENA) или в магнитном поле Земли (в экспериментах ALTADENA и экспериментах по переносу поляризации на ядра ^{13}C). В экспериментах ALTADENA после остановки барботирования параводорода ампулу помещали в спектрометр ЯМР для детекции. В экспериментах по переносу поляризации ампулу помещали в магнитный экран с полем ~ 0.1 мкТл на ~ 2 секунды, и затем адиабатически переносили в Земное магнитное поле и далее в спектрометр ЯМР для детекции. Подробная информация о магнитном экране и экспериментальной установке приведена в работе [201].

6. Моделирование спектров ЯМР

Моделирование спектров ^1H ЯМР шестичленных гетероциклических соединений было выполнено сотрудником Международного томографического центра СО РАН А. С. Романовым в программе SpinPHIP, написанной А. С. Романовым и к. х. н. Д. А. Барским в пакете MATLAB. Моделирование спектров ^1H ЯМР производных фурана было проведено автором диссертации в той же программе. Моделирование спектров ^1H ЯМР пропана проводилось автором диссертации в программе Mandat, написанной д. х. н. И. В. Коптюгом. Расчёты проводились с использованием стандартного формализма, основанного на рассмотрении эволюции матрицы спиновой плотности. Моделирование спектров PASADENA проводилось с использованием 45° -го радиочастотного импульса и ширины линий 10 Гц для шестичленных циклических углеводородов, 7.5 Гц для производных фурана и 5.8–6.3 Гц для пропана, что соответствует экспериментальным значениям. Константы спин-спиновой взаимодействия ^1H – ^1H и ^1H – ^{13}C были взяты из работ [202–204] для шестичленных циклических углеводородов и из работ [205, 206] для производных фурана.

При моделировании спектров ^1H ЯМР циклогексана из-за ограничений оперативной памяти компьютера не учитывалось одно из ядер ^1H , наиболее удалённое от гиперполяризованных протонов, изначально входивших в состав молекулы параводорода. Поскольку гидрирование алкенов на металлах протекает преимущественно как *син*-присоединение, один из гиперполяризованных протонов был помещён в экваториальное, а другой – в аксиальное положение циклогексанового цикла. Были промоделированы спектры PASADENA для циклогексана с шестью различными положениями ядер ^{13}C . Далее эти спектры были сложены между собой и со спектром термически поляризованного циклогексана по формуле

$$I = I_{\text{терм}} + I_{\text{ИППЯ}} \cdot \eta \cdot \alpha_{^{13}\text{C}} \cdot \varphi_{\text{парн}} \quad (12)$$

где $I_{терм}$ – спектр термически поляризованного циклогексана, $I_{ИППЯ}$ – сумма шести спектров гиперполяризованного циклогексана, η – теоретический коэффициент усиления сигнала ЯМР, рассчитанный по формуле 9, $\alpha_{13C} = 0.0111$ – природное содержание ядер ^{13}C , $\varphi_{парн}$ – варьируемая доля парности присоединения водорода. Было найдено, что полученный в результате моделированный спектр совпадает с экспериментальным спектром при $\varphi_{парн} = 0.014$, что является приемлемым значением для реакций гидрирования на стандартных нанесённых металлических катализаторах [7].

При моделировании спектров 1H ЯМР циклогексена рассматривалось шесть молекул с различным расположением атомов H, пришедших из одной молекулы параводорода: (i) при атомах C1 и C2, (ii) при атомах C2 и C3 (в аксиальном положении), (iii) при атомах C2 и C3 (в экваториальном положении), (iv) при атомах C3 и C4 (в аксиальном положении при C3 и в экваториальном положении при C4), (v) при атомах C3 и C4 (в экваториальном положении при C3 и в аксиальном положении при C4), (vi) при атомах C4 и C5 (в аксиальном положении при C4 и в экваториальном положении при C5) (атомы углерода пронумерованы по стандартным правилам номенклатуры IUPAC). Циклогексен, образующийся при дегидрировании циклогексана, рассматривался как статистическая смесь молекул (i)–(vi). В этом случае вероятности образования молекул (i)–(vi) равны $p_i = p_{ii} = p_{iii} = 1/12$, $p_{iv} = p_v = p_{vi} = 2/12$, а вероятность образования термически поляризованной молекулы циклогексана, содержащей только один или ни одного атома H из молекулы $n-H_2$, $p_{терм} = 3/12$. Далее эти спектры были сложены между собой и со спектром термически поляризованного циклогексана по формуле

$$I = I_{терм} + \sum_j I_{ИППЯ,j} \cdot \eta \cdot p_j \cdot \varphi_{парн} \quad (13)$$

где $I_{терм}$ – спектр термически поляризованного циклогексана, $I_{ИППЯ,j}$ – спектры молекул (i)–(vi), p_j – вероятности их образования, η – теоретический коэффициент усиления сигнала ЯМР, рассчитанный по формуле 9, $\varphi_{парн}$ – варьируемая доля парности присоединения водорода. Было найдено, что полученный в результате сигнал группы СН циклогексена совпадает в моделированном и экспериментальном спектрах при $\varphi_{парн} = 0.014$.

Моделирование спектров ЯМР циклогексена, полученного присоединением параводорода к 1,3-циклогексадиену, проводилось аналогичным образом, за исключением того, что в рассмотрение были приняты только молекулы (iv) и (v) с вероятностями их образования $p_{iv} = p_v = 1/2$. Было найдено, что полученный в результате сигнал группы СН циклогексена совпадает в моделированном и экспериментальном спектрах при $\varphi_{парн} = 0.02$.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование механизмов гетерогенных каталитических реакций методом ИППЯ

1.1. Исследование механизмов гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Как уже было отмечено в разделе 4.1 главы 1, исследование механизма гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений является важной задачей для науки и промышленности. Одним из пригодных для этой цели методов является индуцированная параводородом поляризация ядер. Также стоит отметить, что гидрирование карбонильных соединений параводородом представляет интерес и как потенциальный способ получения гиперполяризованных спиртов, которые могут использоваться в качестве перспективных контрастных агентов для МРТ. Поэтому нами было проведено исследование гетерогенного гидрирования акролеина, кротонового альдегида, ацетона и пропаналя с помощью метода ИППЯ. Акролеин и кротоновый альдегид были выбраны как простейшие представители класса α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, удобные для проведения гидрирования в газовой фазе. Гидрирование насыщенных карбонильных соединений (ацетона и пропаналя) было проведено с целью установления возможности парного присоединения водорода к связи C=O.

Гидрирование акролеина параводородом проводили в сильном магнитном поле внутри спектрометра ЯМР (эксперимент PASADENA [3]) на ряде нанесённых моно- и биметаллических платиновых и палладиевых катализаторов (Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/TiO₂, Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Sn/TiO₂, Pd-Zn/Al₂O₃, Pd-Zn/TiO₂, Pd-Pb/Al₂O₃, Pd-Pb/TiO₂, Pd-Ag/Al₂O₃, Pd-Au/Al₂O₃, Pd-Mn³⁺/Al₂O₃). Также гидрирование акролеина на катализаторе Pd-Sn/Al₂O₃ провели в условиях эксперимента ALTADENA. Во всех случаях в спектрах ¹H ЯМР наблюдались характерные антифазные сигналы протонов групп CH₂ и CH₃ пропаналя. Некоторые характерные спектры ¹H ЯМР приведены ниже (см. рисунок 20 и рисунок 21). Наблюдение эффектов ИППЯ однозначно указывает на существование парного пути присоединения водорода к связи C=C акролеина на этих катализаторах. Стоит отметить, что интенсивность поляризованных сигналов в случае использования палладиевых катализаторов гораздо выше, чем в случае платиновых катализаторов. В первую очередь это связано с более высокой активностью палладиевых катализаторов в гидрировании связи C=C α,β -ненасыщенных карбонильных соединений по сравнению с платиновыми катализаторами, что согласуется как с экспериментальными, так и с теоретическими данными [62, 175]. Интересно,

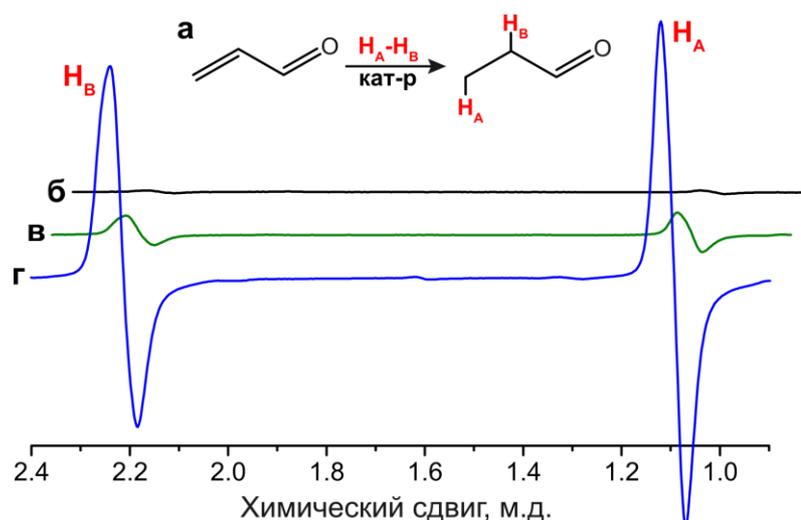


Рисунок 20. (а) Схема реакции гидрирования акролеина параводородом. (б–г) Спектры ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированные при гидрировании акролеина параводородом на катализаторах (б) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (в) Pd/SiO_2 и (г) Pd/TiO_2 . H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

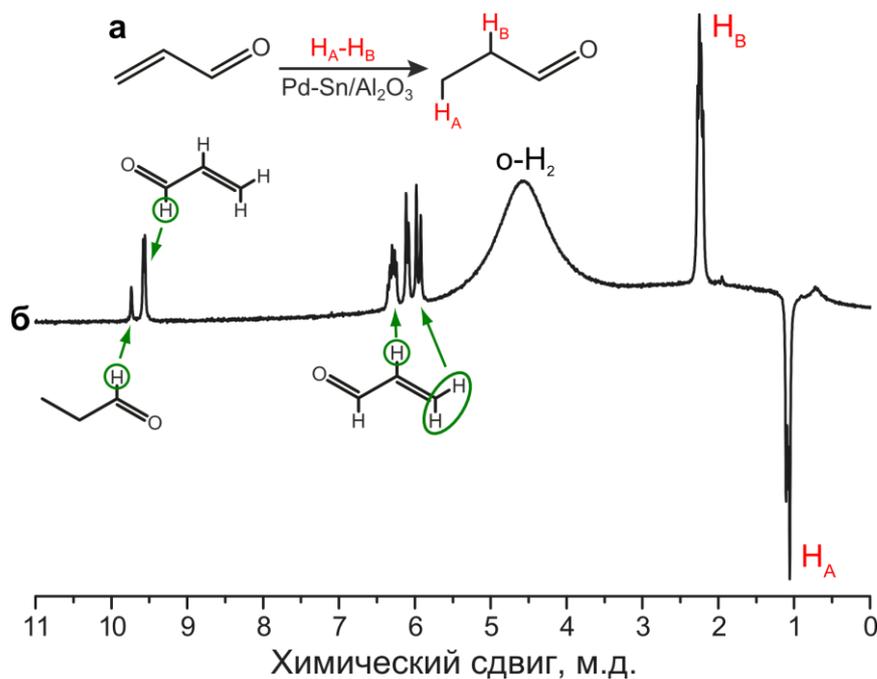


Рисунок 21. (а) Схема реакции гидрирования акролеина параводородом. (б) Спектр ^1H ЯМР ALTADENA, зарегистрированный при гидрировании акролеина параводородом на катализаторе $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

что по данным РФЭС палладий находится в различных степенях окисления для разных катализаторов: Pd^0 для $\text{Pd-Sn}/\text{TiO}_2$ и $\text{Pd-Pb}/\text{TiO}_2$, Pd^{2+} для Pd/TiO_2 и $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, одновременно Pd^0 и Pd^{2+} для $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$ и $\text{Pd-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 82 в дополнительных материалах). В то

же время никаких корреляций между активностью катализаторов (как общей, так и в плане парного присоединения) и степенью окисления металла не наблюдается. Вероятно, это связано с восстановлением Pd^{2+} до Pd^0 в условиях проведения реакции гидрирования. Восстановление связи $\text{C}=\text{O}$ в очень незначительной степени протекает лишь при использовании катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/TiO_2 и $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$, для которых удаётся детектировать очень слабые сигналы ^1H ЯМР *n*-пропанола – продукта восстановления обеих функциональных групп.

Было обнаружено, что при гидрировании акролеина на катализаторах $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Sn}/\text{TiO}_2$, $\text{Pd-Zn}/\text{TiO}_2$ и Pd/TiO_2 в условиях эксперимента PASADENA в спектрах ^1H ЯМР эффекты ИППЯ наблюдались не только для сигналов групп CH_2 и CH_3 пропаноля, но и для сигнала протона альдегидной группы, хотя и с гораздо меньшей интенсивностью (см. рисунок 22). Возможный механизм побочного процесса, приводящего к наблюдаемым эффектам, представлен на рисунке 23. Ключевую роль в этом механизме играет поверхностный акрилоильный интермедиат Pd-C(O)-CH=CH_2 , парное присоединение параводорода к которому и приводит к образованию пропаноля с гиперполяризованным протоном альдегидной группы. Образование интермедиатов M-COCH_3 аналогичного строения было экспериментально обнаружено при адсорбции этанола на платине [207] и теоретически предсказано при адсорбции ацетальдегида на TiO_2 [208]. Поэтому можно предположить, что отщепление протона альдегидной группы может происходить как на поверхности металла, так и на носителе, а также на границе металл-носитель [209]. Стоит отметить, что протекание подобного

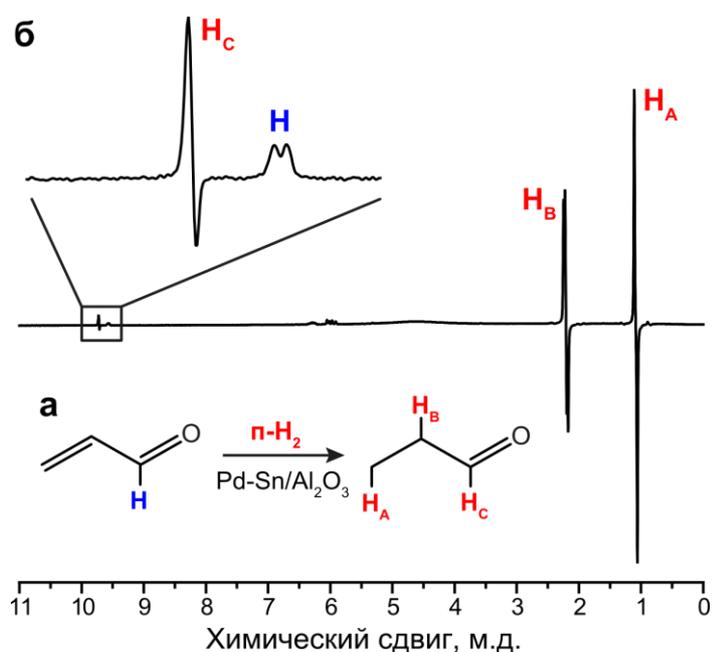


Рисунок 22. (а) Схема реакции гидрирования акролеина параводородом. (б) Спектр ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированный при гидрировании акролеина параводородом на катализаторе $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

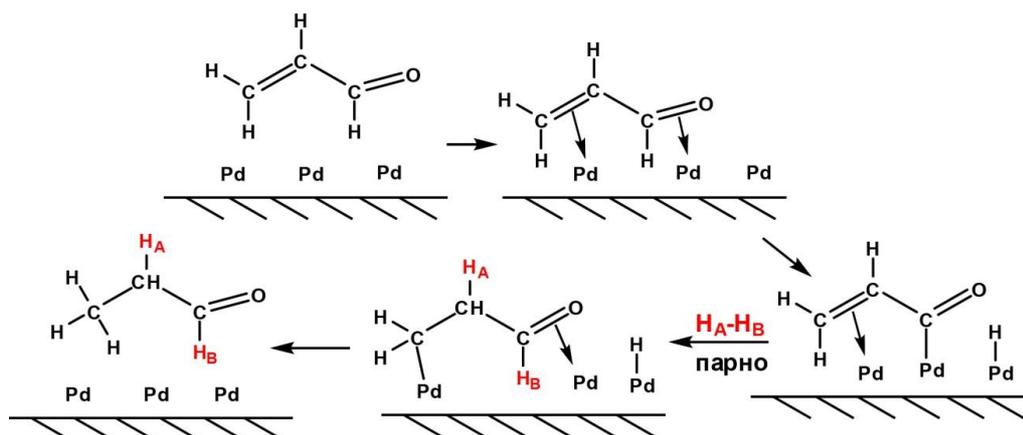


Рисунок 23. Возможный механизм реакции, объясняющий наблюдение эффектов ИППЯ для протона альдегидной группы пропаналя.

процесса удаётся обнаружить исключительно благодаря значительному усилению сигнала ЯМР, получаемому за счёт использования параводорода, что ещё раз подтверждает уникальные возможности метода ИППЯ для исследования механизмов каталитических реакций.

Также нами было проведено жидкофазное гидрирование акролеина в растворе толуола- d_8 на катализаторе Pd/TiO₂. Эффекты PASADENA наблюдались в спектре ¹H ЯМР для протонов CH₂ и CH₃ групп пропаналя, хотя их интенсивность из-за низкой активности катализатора в жидкой фазе была значительно ниже, чем при проведении газофазного гидрирования.

Далее было проведено гидрирование акролеина параводородом на родиевых катализаторах. Обнаружилось, что в экспериментах ALTADENA с катализатором Rh/Al₂O₃ и экспериментах PASADENA с Rh/Al₂O₃, Rh/TiO₂, Rh₂O₃ и родиевой чернью эффекты ИППЯ наблюдаются не только для сигналов ¹H ЯМР групп CH₂ и CH₃ пропаналя, но и для двух сигналов при 5.45 и 1.59 м.д. (см. рисунок 24). Такие значения химических сдвигов и отсутствие дополнительных поляризованных сигналов в спектре ¹H ЯМР указывают на образование смеси *цис*- и *транс*-изомеров 2-бутена. Из сравнения с равновесным спектром, зарегистрированным после остановки газового потока, можно оценить выход 2-бутена, который составляет не более 4%. Гипотеза об образовании 2-бутена была подтверждена результатами по гидрированию 2-бутина на катализаторе Pd/TiO₂ в условиях эксперимента PASADENA. Было найдено, что в этом случае наблюдаются антифазные сигналы ЯМР при 5.45 и 1.59 м.д., форма линий которых совпадает с формой линий соответствующих сигналов в экспериментах PASADENA с акролеином и родиевыми катализаторами (см. рисунок 25). Аналогичные антифазные линии ЯМР также наблюдаются в экспериментах по гидрированию винилацетата на катализаторе Rh/TiO₂ в сильном магнитном поле (см. рисунок 26).

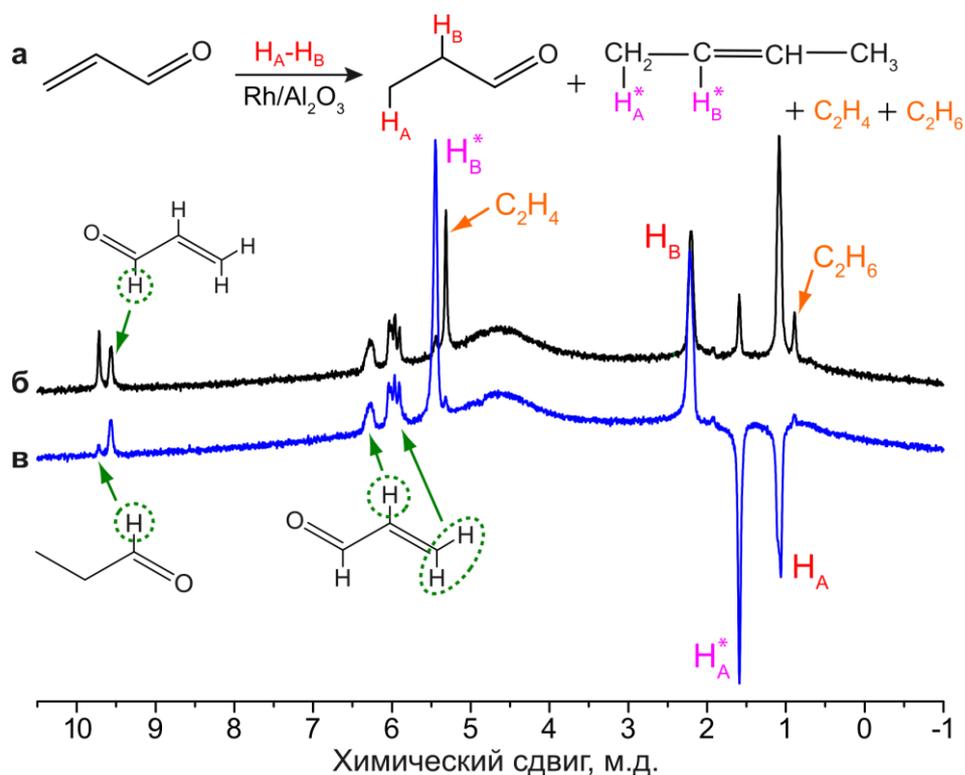


Рисунок 24. (а) Схема реакции гидрирования акролеина на катализаторе Rh/Al₂O₃. (б) Спектр ¹H ЯМР ALTADENA, зарегистрированный при гидрировании акролеина на катализаторе Rh/Al₂O₃ после остановки газового потока и (в) в газовом потоке. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

Известно, что на родиевых катализаторах альдегиды могут подвергаться декарбонилированию [210, 211]. В случае акролеина декарбонилирование приводит к образованию винильных групп CH₂=CH– на поверхности катализатора, которые далее могут подвергаться процессам гидрирования и дегидрирования, в результате чего на поверхности металла возможно образование групп и адсорбированных молекул C₂H₅–, CH₃CH=, CH₂=CH₂, CH₃C≡, CH₂=C= и CH≡CH [210]. На протекание декарбонилирования в условиях наших экспериментов указывает тот факт, что при гидрировании акролеина на ряде катализаторов (Rh/Al₂O₃, Rh₂O₃, Rh, Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-Sn/TiO₂, Pd/TiO₂, Pd-Ag/Al₂O₃, Pd-Au/Al₂O₃, Pd-Zn/TiO₂) наблюдается образование этилена и этана (например, см. рисунок 24). Поэтому вероятным объяснением образования гиперполяризованного 2-бутена из акролеина является механизм, включающий в себя декарбонилирование акролеина с образованием винильных групп, которые далее могут димеризоваться и парно присоединять параводород (см. рисунок 27). Стоит отметить, что детектирование 2-бутена становится возможным во многом благодаря значительному усилению сигнала ЯМР (не менее чем в 40 раз), полученному за счёт использования параводорода. Таким образом, одно лишь наблюдение эффектов ИППЯ для продуктов реакции без знания структуры интермедиатов позволяет получать новую

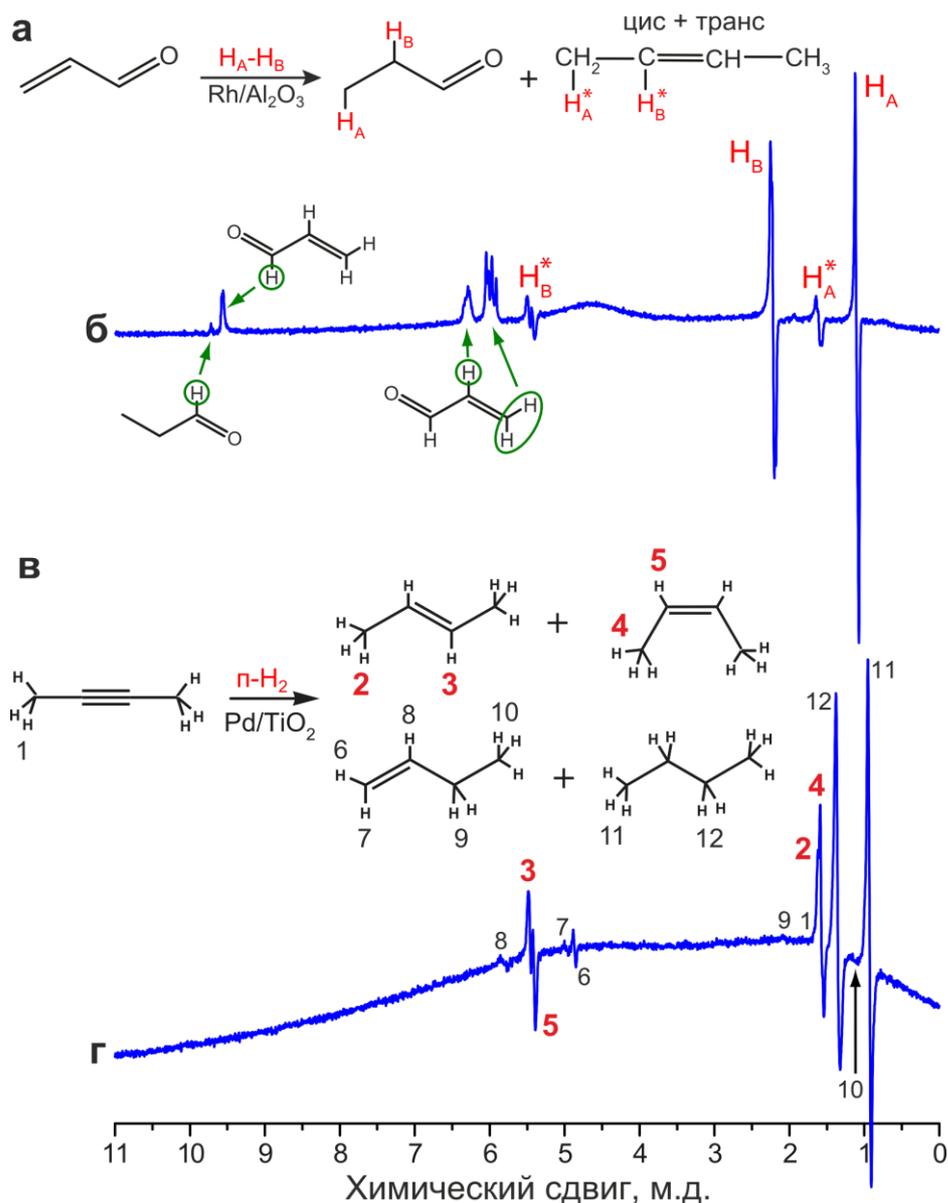


Рисунок 25. (а) Схема реакции гидрирования акролеина на катализаторе Rh/Al₂O₃. (б) Спектр ¹H ЯМР PASADENA, зарегистрированный при гидрировании акролеина на катализаторе Rh/Al₂O₃. (в) Схема реакции гидрирования 2-бутина на катализаторе Pd/TiO₂. (г) Спектр ¹H ЯМР PASADENA, зарегистрированный при гидрировании 2-бутина на катализаторе Pd/TiO₂.

информацию о механизмах каталитических реакций, что демонстрирует уникальные возможности метода ИППЯ.

Известно, что увеличение количества заместителей при связи C=C α,β-ненасыщенных карбонильных соединений приводит к повышению селективности к восстановлению связи C=O [62, 175]. Поэтому для исследования возможности парного присоединения водорода к связи C=O более подходящими субстратами являются замещённые α,β-ненасыщенные карбонильные соединения, например, кротоновый альдегид, преналь (3-метилбут-2-еналь) или коричный

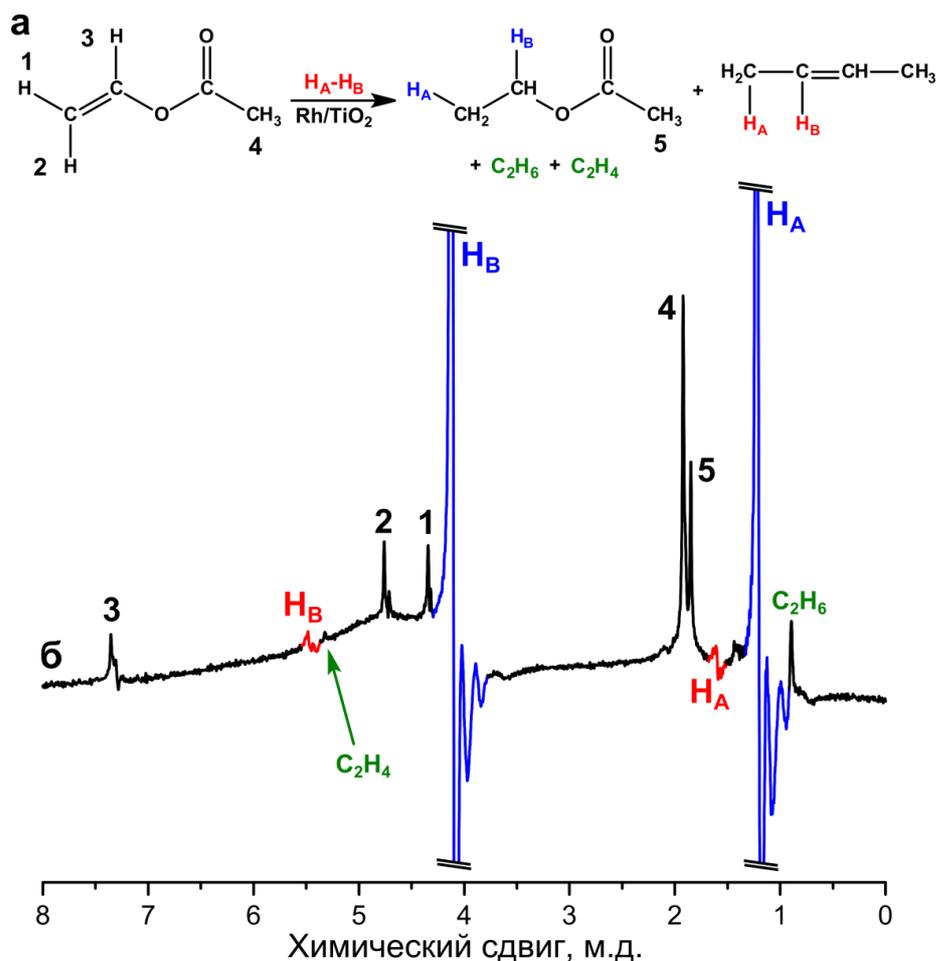


Рисунок 26. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата на катализаторе Rh/TiO_2 . (б) Спектр ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированный при гидрировании акролеина на катализаторе Rh/TiO_2 .

альдегид. Из этих субстратов для проведения газофазного гидрирования наиболее подходящим является кротоновый альдегид из-за его большей летучести. Поэтому нами было проведено газофазное гидрирование кротонового альдегида $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ на катализаторах $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/TiO_2 , Pt/SiO_2 , Pt/ZrO_2 , Pd/TiO_2 , Pd/SiO_2 , Pd/ZrO_2 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/TiO_2 , $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd-Sn}/\text{TiO}_2$ в сильном магнитном поле (эксперимент PASADENA). Во всех случаях в спектрах ^1H ЯМР наблюдаются антифазные сигналы протонов групп CH_2 бутанала, что говорит о возможности парного присоединения водорода по связи $\text{C}=\text{C}$. В то же время, при гидрировании кротонового альдегида на катализаторах Pd/TiO_2 , Pd/ZrO_2 и $\text{Pd-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит восстановление не только связи $\text{C}=\text{C}$, но и связи $\text{C}=\text{O}$ (см. рисунок 28). Однако карбонильная группа реагирует с водородом только после гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$, поскольку в спектрах ^1H ЯМР наблюдаются лишь сигналы насыщенного альдегида (бутанала) и насыщенного спирта (*n*-бутанола) и отсутствуют сигналы ненасыщенного спирта (бут-2-ен-1-ола). При этом бутанол образуется в значительных количествах лишь при малых скоростях (или полной остановке) потока газовой

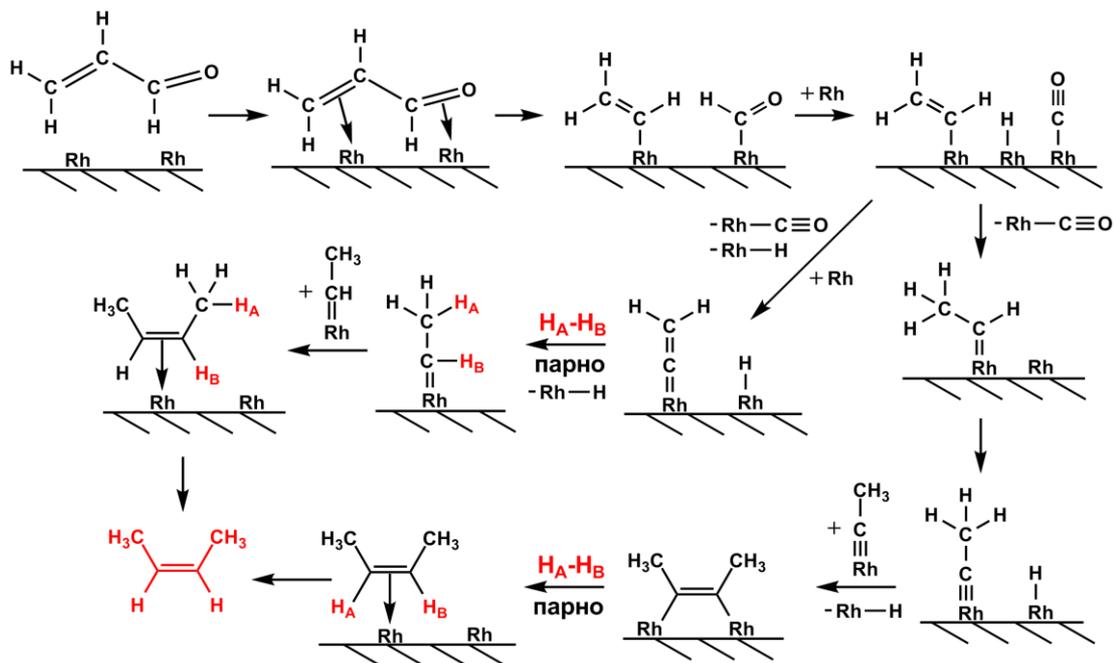


Рисунок 27. Возможные механизмы процессов, приводящих к образованию гиперполяризованного 2-бутена при гидрировании акролеина параводородом на родиевых катализаторах.

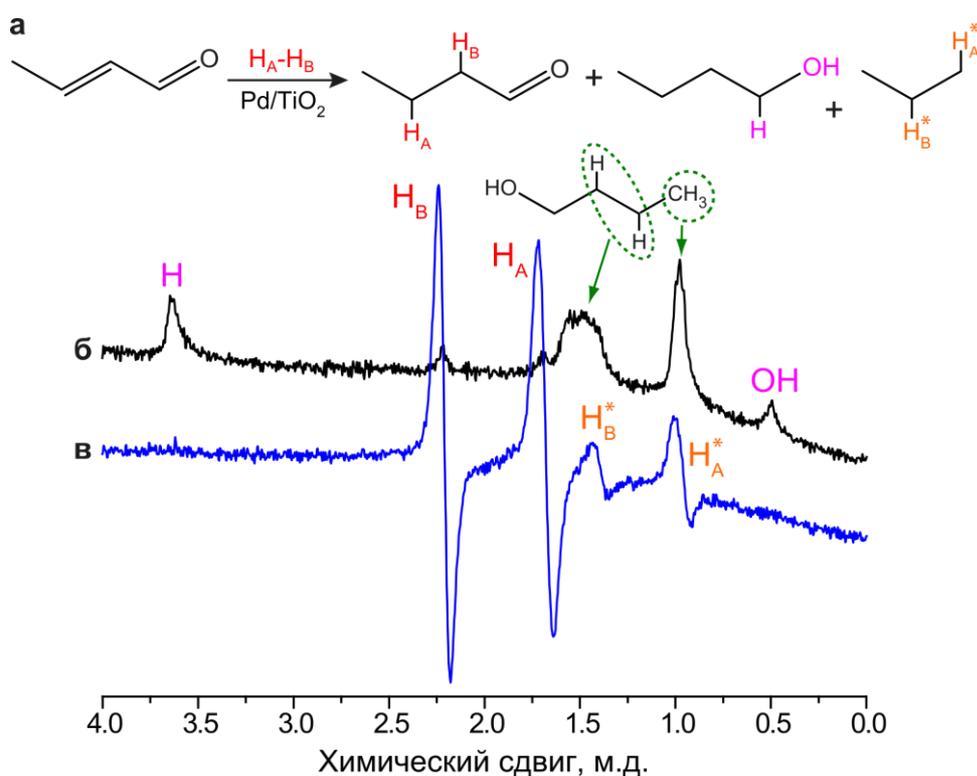


Рисунок 28. (а) Схема реакции гидрирования кротонового альдегида на катализаторе Pd/TiO₂. (б–в) Спектры ¹H ЯМР PASADENA, зарегистрированные при гидрировании кротонового альдегида на катализаторе Pd/TiO₂ (б) после остановки потока газа и (в) в потоке газовой смеси. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

смеси, когда конверсия в достаточной степени возрастает из-за увеличения времени контакта. Однако такие условия не являются оптимальными для наблюдения эффектов ИППЯ из-за быстрой релаксации гиперполяризации к термическому равновесию, что особенно важно при малых скоростях потока газа (см. рисунок 28б). Стоит отметить, что, как и в случае акролеина, при гидрировании кротонового альдегида протекает побочный процесс декарбонилирования. Так, при использовании катализаторов Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/SiO₂, Pd/TiO₂, Rh/TiO₂ и Pd-Sn/TiO₂ в спектрах ¹H ЯМР наблюдаются антифазные сигналы гиперполяризованного пропана (см. рисунок 28в).

Поскольку для простейших α,β-ненасыщенных карбонильных соединений (акролеина и кротонового альдегида) восстановление связи C=C оказалось более предпочтительным, чем связи C=O, нами было проведено гидрирование насыщенных карбонильных соединений (ацетона и пропаналя) с целью установления возможности парного присоединения водорода к связи C=O. Газофазное гидрирование ацетона проводили в сильном магнитном поле (эксперимент PASADENA) на катализаторах Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂, Rh/TiO₂, Rh/SiO₂ и Pd-Sn/Al₂O₃. Во всех случаях в очень небольших количествах образовывался термически поляризованный изопропанол. Однако при использовании катализатора Rh/TiO₂ в спектрах ¹H ЯМР также наблюдались слабые сигналы PASADENA гиперполяризованного пропана (см. рисунок 29). Гидрирование пропаналя проводили на катализаторах Pt/TiO₂ и Pd/TiO₂. Как и в случае ацетона, в результате реакции в небольших количествах образовывался термически поляризованный спирт (*n*-пропанол). Также в случае катализатора Pd/TiO₂ в

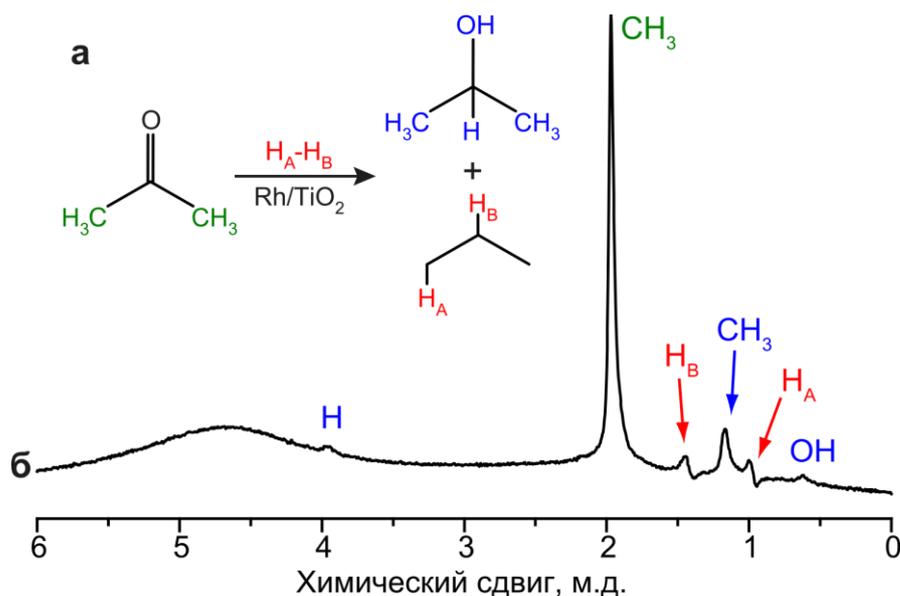


Рисунок 29. (а) Схема реакции гидрирования ацетона на катализаторе Rh/TiO₂. (б) Спектр ¹H ЯМР PASADENA, зарегистрированный при гидрировании ацетона на катализаторе Rh/TiO₂. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

спектрах ^1H ЯМР наблюдались слабые сигналы гиперполяризованного пропана (см. рисунок 30). Образование гиперполяризованного пропана при гидрировании ацетона и пропанала можно объяснить дегидратацией соответствующих спиртов в пропилен с последующим его парным гидрированием. Однако в ходе аналогичных экспериментов по гидрированию *n*-пропанола параводородом в спектрах ^1H ЯМР не наблюдалось сигналов продуктов реакции. Это означает, что пропан образуется непосредственно из карбонильных соединений в результате гидрогенолиза связи $\text{C}=\text{O}$. Возможный механизм этого процесса представлен на рисунке 31.

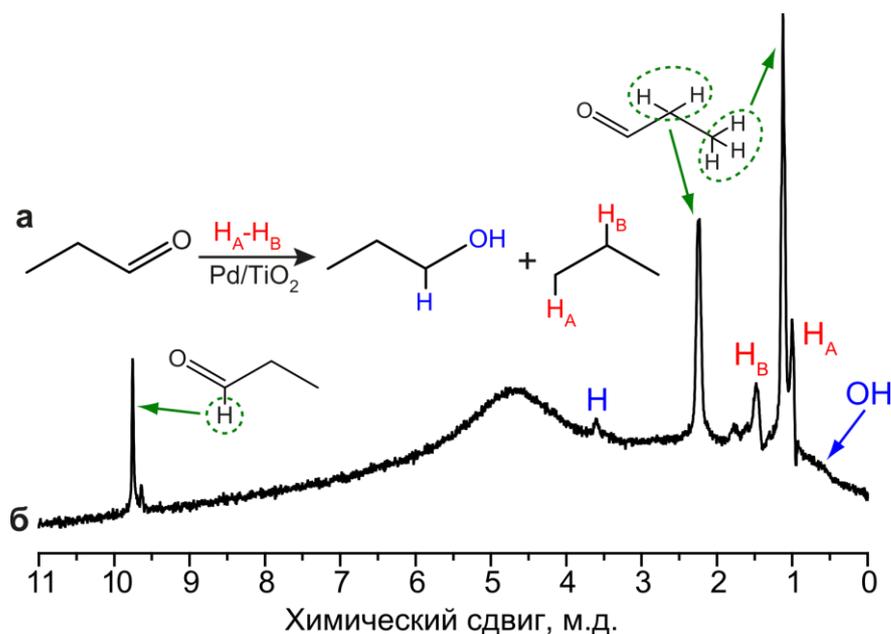


Рисунок 30. (а) Схема реакции гидрирования пропанала на катализаторе Pd/TiO_2 . (б) Спектр ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированный при гидрировании пропанала на катализаторе Pd/TiO_2 . H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

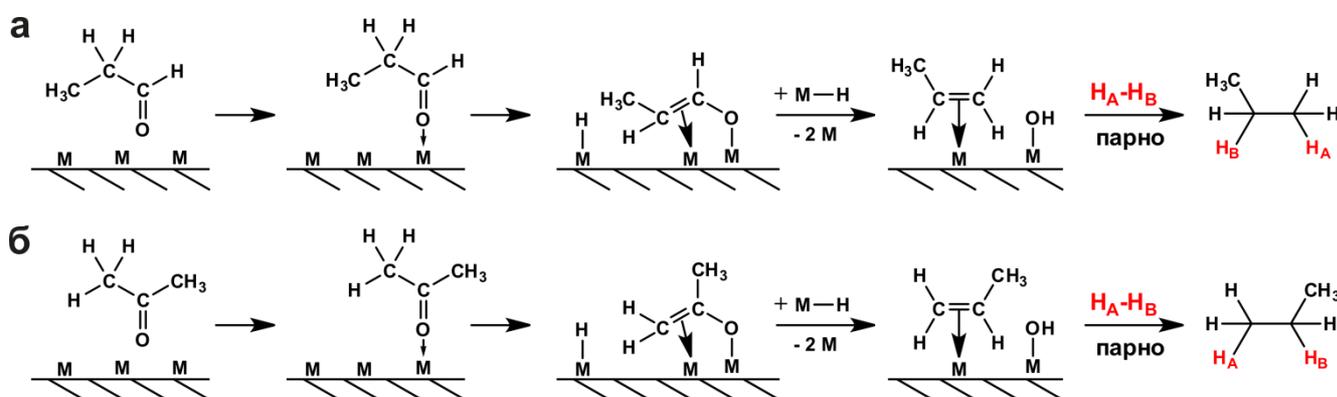


Рисунок 31. (а) Возможный механизм образования гиперполяризованного пропана из ацетона. (б) Возможный механизм образования гиперполяризованного пропана из пропанала.

Таким образом, нами было впервые проведено изучение гетерогенного гидрирования карбонильных соединений с помощью метода ИППЯ. Показано, что водород способен парно присоединяться к связи C=C акролеина и кротонового альдегида на различных нанесённых металлических катализаторах. С помощью значительного усиления сигнала ЯМР, полученного благодаря использованию параводорода, обнаружено протекание ряда побочных процессов на поверхности катализаторов, таких как декарбонилирование, гидрогенолиз, разрыв связи C(O)–H. Кроме того, показано, что образующиеся в результате декарбонилирования акролеина на родиевых катализаторах двухуглеродные фрагменты подвергаются процессам гидрирования/дегидрирования и изомеризации, что приводит к образованию гиперполяризованного 2-бутена.

1.2. Исследование механизма гидродесульфуризации тиофена

Метод ИППЯ был применён для исследования механизма гидродесульфуризации тиофена. Как уже было отмечено в разделе 4.2 главы 1, стандартным катализатором для гидродесульфуризации тиофена является MoS₂, нанесённый на γ -Al₂O₃ [177, 178]. К моменту выполнения данной работы не было сведений об использовании сульфидных катализаторов в гетерогенных каталитических реакциях с участием параводорода и, следовательно, не было известно, возможно ли протекание парного присоединения водорода к субстрату на катализаторах такого типа. Поэтому вначале нами было проведено газофазное гидрирование пропилена параводородом на коммерчески доступном MoS₂ при температурах 200–400 °С. Эффекты ИППЯ наблюдались для сигналов ¹H ЯМР пропана, что указывает на возможность парного присоединения водорода на сульфидных катализаторах (см. рисунок 32). Стоит отметить, что при повышении температуры интенсивность антифазных гиперполяризованных сигналов пропана возрастала, также росла и степень превращения пропилена в пропан.

Далее была проведена гидродесульфуризация тиофена параводородом на катализаторе MoS₂/ γ -Al₂O₃. В ходе реакции было обнаружено образование углеводородов (1-бутена, 2-бутена и бутана), однако, несмотря на вариацию условий проведения процесса (температура 200–600 °С, скорость газового потока 0.1–14 мл/с), эффекты ИППЯ при этом не наблюдались (см. рисунок 33). Отсутствие эффектов ИППЯ можно объяснить тем, что гидродесульфуризация тиофена протекает по иному пути, чем гидрирование пропилена, и в ходе этого пути не осуществляется парное присоединение водорода. Другое возможное объяснение состоит в том, что парное присоединение водорода в ходе гидродесульфуризации тиофена возможно, однако гиперполяризация успевает релаксировать к термическому равновесию за время между образованием гиперполяризованных продуктов реакции и их детекцией методом ЯМР.

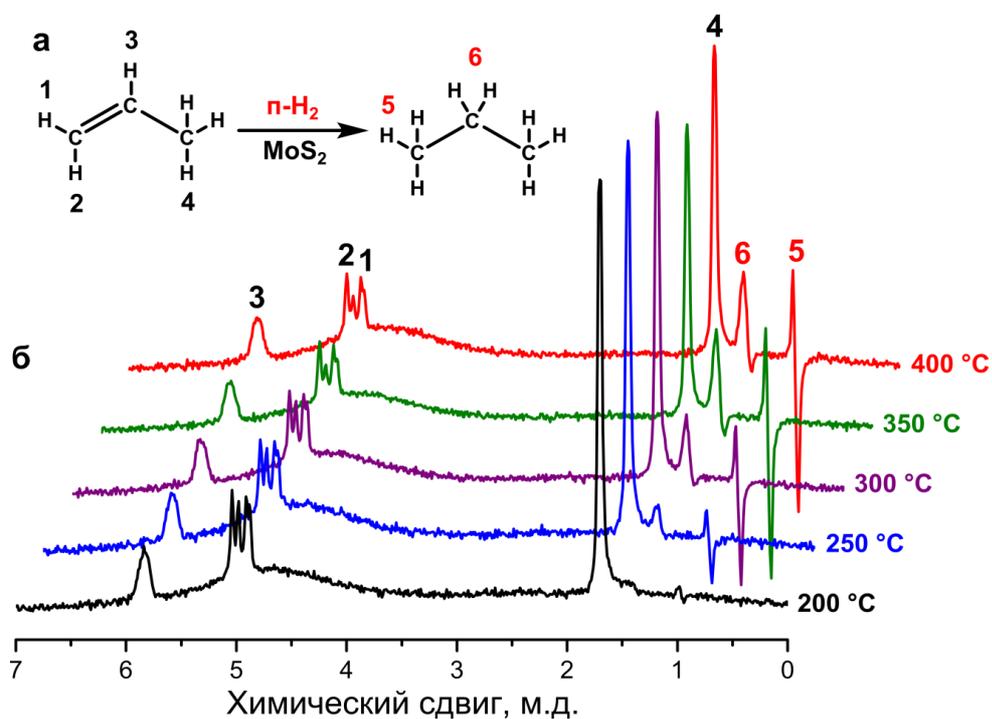


Рисунок 32. (а) Схема реакции гидрирования пропилена на катализаторе MoS_2 . (б) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании пропилена параводородом на катализаторе MoS_2 при температурах 200–400 °С.

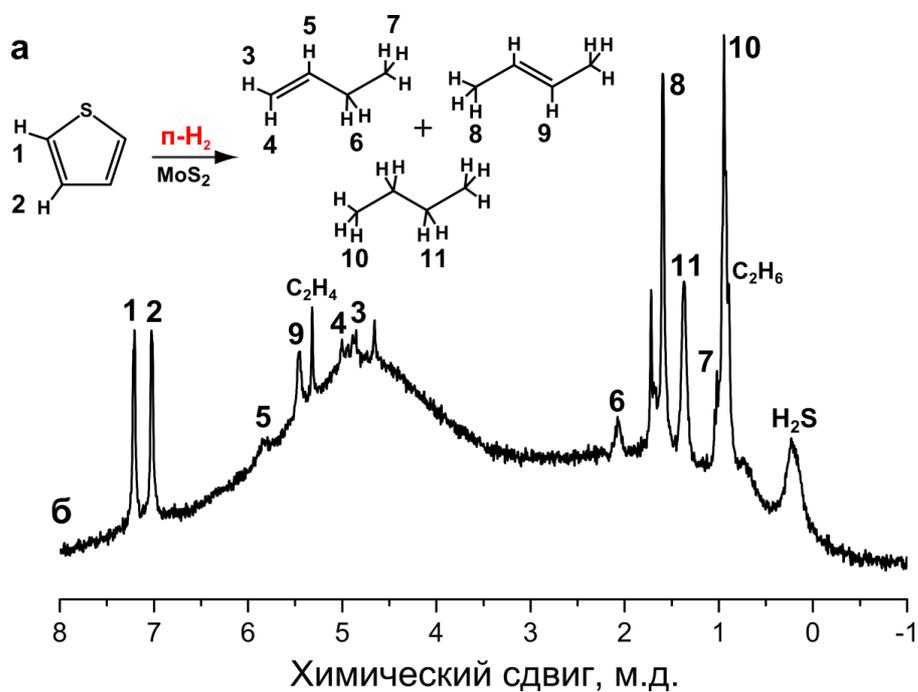


Рисунок 33. (а) Схема реакции гидродесульфуризации тиофена на катализаторе $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидродесульфуризации тиофена параводородом на катализаторе $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 600 °С.

Для того чтобы установить причину отсутствия эффектов ИППЯ в гидродесульфуризации тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, нами было проведено гидрирование 1,3-бутадиена параводородом на этом катализаторе. При этом в спектре ^1H ЯМР наблюдались характерные антифазные сигналы гиперполяризованных 1-бутена, 2-бутена и бутана (см. рисунок 34). Отсюда следует, что в ходе гидродесульфуризации тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1,3-бутадиен не образуется, потому что в противном случае эффекты ИППЯ наблюдались бы в этой реакции. Это означает, что гидродесульфуризация тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проходит по маршруту гидрирования тиофена в дигидротиофен и тетрагидротиофен с последующей их десульфуризацией в углеводороды, а не по маршруту прямой десульфуризации тиофена в 1,3-бутадиен с его последующим гидрированием (см. рисунок 16). Данный вывод согласуется с литературными данными [187].

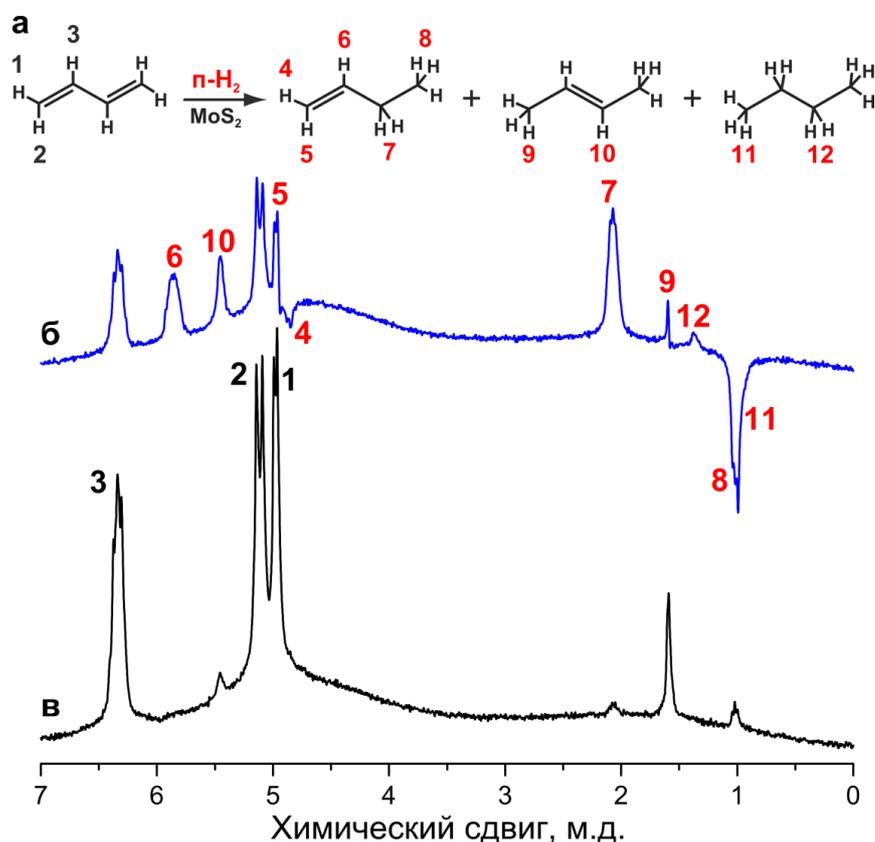


Рисунок 34. (а) Схема реакции гидрирования 1,3-бутадиена на катализаторе $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (б–в) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 1,3-бутадиена параводородом на катализаторе $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ (б) в потоке газовой смеси (4.0 мл/с) и (в) после остановки газового потока.

Известно, что гидродесульфуризация тиофена также может протекать на нанесённых металлических катализаторах [188]. Поэтому мы также провели гидродесульфуризацию тиофена на катализаторах Rh/TiO_2 , Pd/TiO_2 и Pt/TiO_2 (в качестве носителя был выбран диоксид

титана, так как обычно в этом случае интенсивность эффектов ИППЯ максимальна [88]). Катализатор Rh/TiO₂ оказался полностью неактивен в этой реакции при температурах вплоть до 500 °С. В случае Pd/TiO₂ наблюдалось образование 2-бутена, однако эффекты ИППЯ при этом отсутствовали. В то же время при использовании Pt/TiO₂ наблюдалось образование гиперполяризованных 1-бутена, 2-бутена и бутана (см. рисунок 35). Данный результат однозначно указывает на то, что отсутствие эффектов ИППЯ при гидродесульфуризации тиофена на MoS₂/γ-Al₂O₃ связано с особенностями механизма этой реакции, а не с релаксацией гиперполяризации. Также можно сделать вывод, что гидродесульфуризации тиофена на Pt/TiO₂, вероятно, может протекать как по маршруту гидрирования, так и по маршруту прямой десульфуризации, что соответствует литературным данным [188].

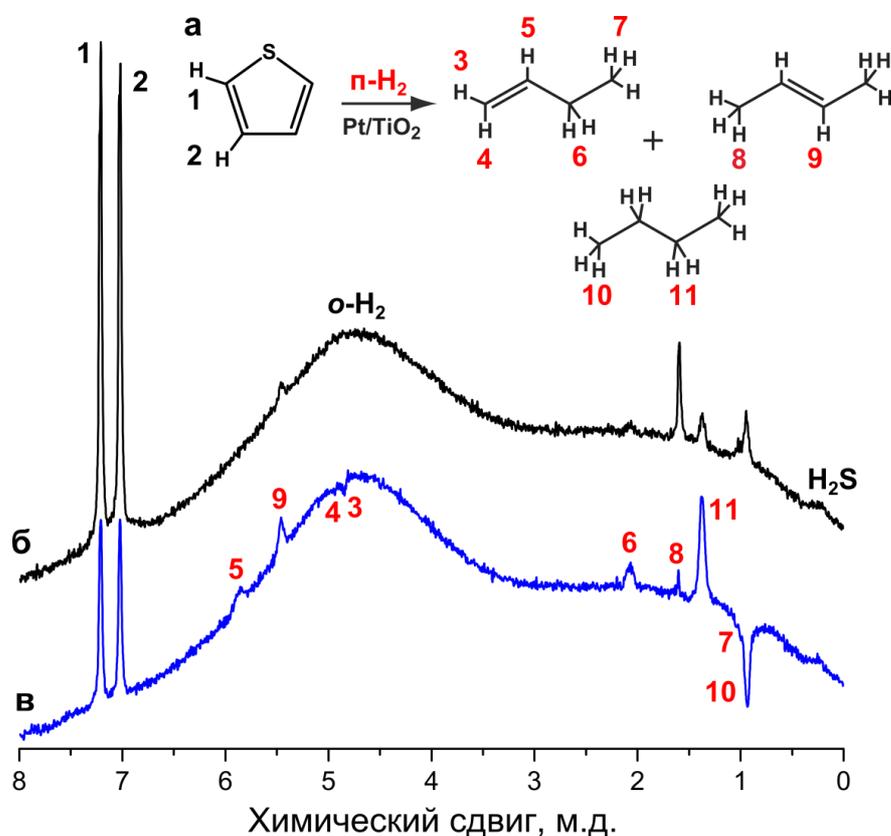


Рисунок 35. (а) Схема реакции гидродесульфуризации тиофена на катализаторе Pt/TiO₂. (б–в) Спектры ¹H ЯМР, зарегистрированные при гидродесульфуризации тиофена параводородом на катализаторе Pt/TiO₂ при температуре 500 °С (в) в потоке газовой смеси (14 мл/с) и (б) после остановки газового потока.

Таким образом, метод ИППЯ позволил установить, что гидродесульфуризация тиофена на MoS₂/γ-Al₂O₃ осуществляется по маршруту его гидрирования в дигидротиофен и тетрагидротиофен с их последующей десульфуризацией, при этом 1,3-бутадиен в ходе реакции не образуется. Аналогичный процесс на катализаторе Pt/TiO₂ вероятно может осуществляться

как по маршруту гидрирования тиофена, так и по маршруту его прямой десульфуризации в 1,3-бутадиен с последующим гидрированием.

1.3. Исследование механизма гидрирования шестичленных циклических углеводородов

С помощью метода ИППЯ было изучено газофазное гидрирование шестичленных циклических углеводородов (бензола, толуола, циклогексена, 1,3-циклогексадиена и 1,4-циклогексадиена) на катализаторах Rh/TiO₂, Pt/TiO₂ и Pd/TiO₂. Катализаторы с диоксидом титана в качестве носителя были выбраны из-за того, что, как правило, такие катализаторы позволяют получать наибольшую интенсивность сигналов ИППЯ [88]. Качественно результаты для катализаторов Rh/TiO₂, Pt/TiO₂ и Pd/TiO₂ совпадали, однако, поскольку интенсивность сигналов ИППЯ была наибольшей в случае Rh/TiO₂, ниже мы будем приводить только спектры, зарегистрированные при использовании Rh/TiO₂.

Гидрирование бензола параводородом проводили на катализаторах Rh/TiO₂, Pt/TiO₂ и Pd/TiO₂ с массовым содержанием нанесённого металла 5%. При этом единственным продуктом реакции был циклогексан, что довольно типично для этой реакции [65, 190]. Ожидаемо, эффекты ИППЯ для циклогексана не наблюдались из-за магнитной эквивалентности его протонов (см. рисунок 36). Однако аналогичные результаты были получены при гидрировании толуола параводородом на этих же катализаторах (см. рисунок 37). Единственным продуктом реакции был метилциклогексан, при этом эффекты ИППЯ для его сигналов ¹H ЯМР не

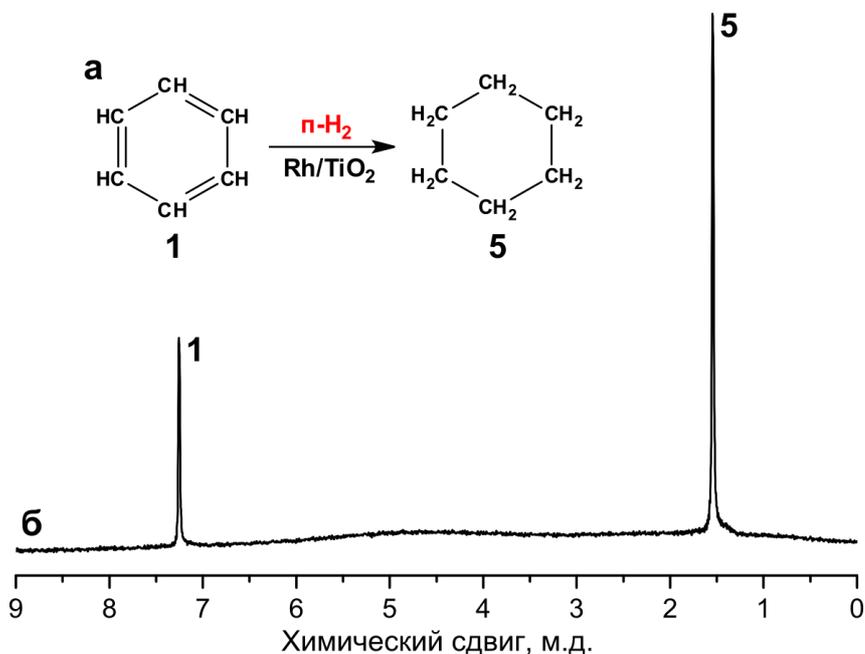


Рисунок 36. (а) Схема реакции гидрирования бензола. (б) Спектр ¹H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании бензола параводородом на катализаторе Rh/TiO₂ при температуре 130 °C в потоке газовой смеси (3.1 мл/с) с 8-кратным накоплением сигнала ЯМР.

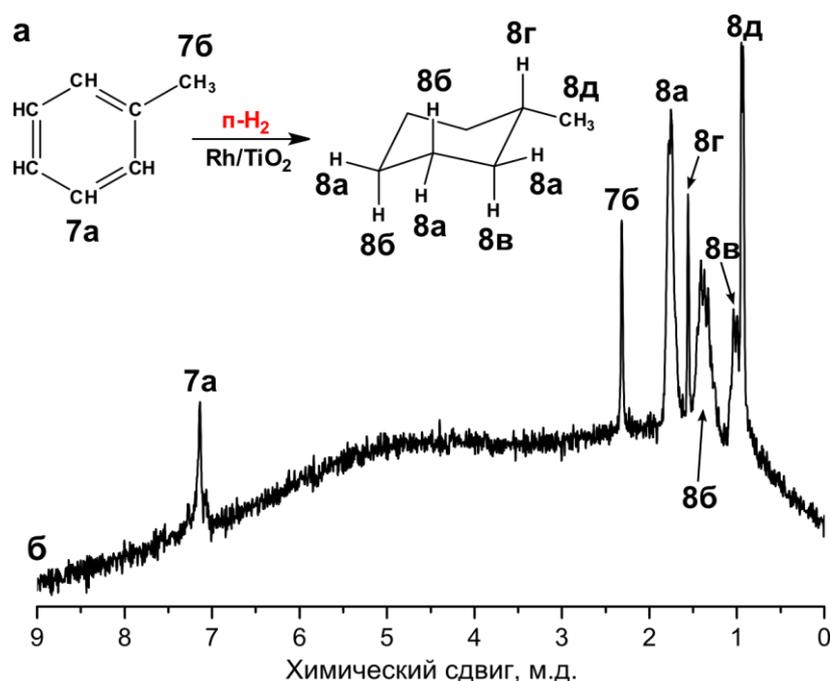


Рисунок 37. (а) Схема реакции гидрирования толуола. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании толуола параводородом на катализаторе Rh/TiO_2 при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газовой смеси (3.1 мл/с) с 32-кратным накоплением сигнала ЯМР.

наблюдались. Поскольку в метилциклогексане атомы водорода в шестичленном цикле являются химически и магнитно неэквивалентными, то отсутствие эффектов ИППЯ может указывать на то, что гидрирование толуола протекает полностью по пути непарного присоединения атомов водорода. Вероятно, что гидрирование бензола также осуществляется по пути непарного присоединения водорода.

С целью дальнейшего исследования механистических особенностей гидрирования ароматических соединений нами было проведено гидрирование параводородом на катализаторах Rh/TiO_2 , Pt/TiO_2 и Pd/TiO_2 возможных промежуточных продуктов восстановления бензола – циклогексена, 1,3-циклогексадиена и 1,4-циклогексадиена. Ожидаемо, в гидрировании циклогексена основным продуктом являлся циклогексан. Также было обнаружено протекание дегидрирования циклогексена в бензол, особенно в случае использования катализатора Pd/TiO_2 . Интересно, что эффекты ИППЯ наблюдались для всех сигналов ЯМР реагента циклогексена (см. рисунок 38б). Ранее этот эффект «парного замещения» наблюдался в гидрировании пропилена на ряде гетерогенных катализаторов [81, 106, 108, 109]. Наиболее вероятной причиной парного замещения является водородный обмен, протекающий через стадии парного присоединения водорода и дегидрирования. Однако порядок осуществления этих стадий на данный момент неясен. В случае парного замещения в пропилене есть свидетельства как того, что этот процесс идёт через промежуточное

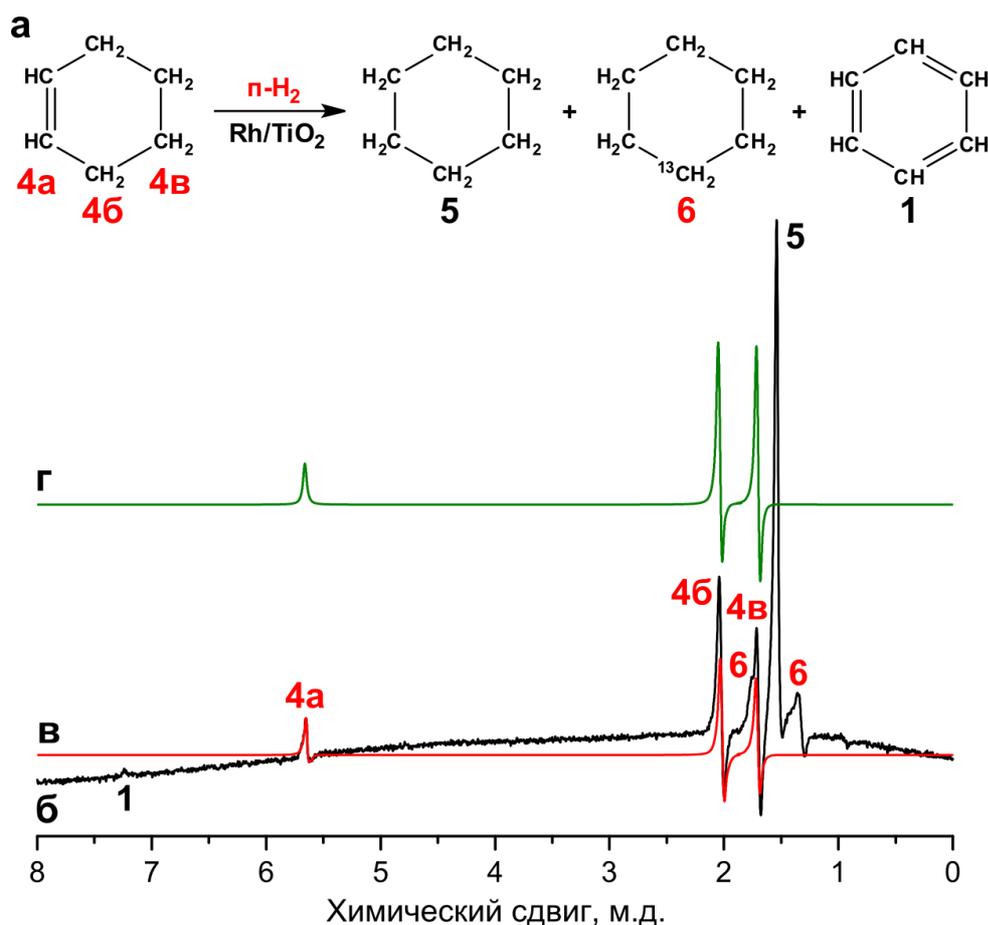


Рисунок 38. (а) Схема реакции гидрирования циклогексена. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании циклогексена параводородом на катализаторе Rh/TiO_2 при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газовой смеси (5.2 мл/с) с 32-кратным накоплением сигнала ЯМР. (в) Симулированный спектр ^1H ЯМР статистической смеси гиперполяризованных молекул циклогексена с различным расположением протонов, ранее входивших в состав молекулы $n\text{-H}_2$. Предполагается, что такая смесь образуется в результате дегидрирования циклогексана. Интенсивность моделированного спектра подобрана таким образом, чтобы интенсивность сигнала 4а совпала с экспериментом. (г) Рассчитанный спектр гиперполяризованного циклогексена, полученного парным присоединением $n\text{-H}_2$ к связи $\text{C}=\text{C}$ 1,3-циклогексадиена. Интенсивность моделированного спектра подобрана таким образом, чтобы интенсивность сигнала 4б совпала с экспериментом.

образование пропина [109], так и того, что он идёт через образование пропана [108]. В случае циклогексена для механизма парного замещения можно предложить несколько гипотез. Маловероятно, что этот процесс идёт через промежуточное образование циклогексина, поскольку циклогексин крайне нестабилен и существует только при температурах ниже $-100\text{ }^\circ\text{C}$ [212] или в качестве лиганда в некоторых металлокомплексах [213]. Более того, такой механизм

не позволяет объяснить тот факт, что интенсивность эффектов ИППЯ для протонов групп CH_2 циклогексена (сигналы 4б и 4в на рисунке 38) была значительно выше, чем для протонов группы CH (сигнал 4а на рисунке 38), поскольку при парном присоединении параводорода к циклогексину гиперполяризованные протоны должны оказаться при связи $\text{C}=\text{C}$. По второй гипотезе циклогексен вначале парно присоединяет параводород с образованием циклогексана, который затем подвергается дегидрированию. Мы провели моделирование спектров ^1H ЯМР в предположении, что дегидрирование циклогексана является статистическим процессом, то есть любая пара находящихся в *цис*-положении друг относительно друга вицинальных атомов водорода может подвергаться элиминированию с равной вероятностью (см. рисунок 38в). Выяснилось, что наблюдаемая в эксперименте интенсивность сигналов групп CH_2 циклогексена по сравнению с интенсивностью сигнала группы CH выше, чем в моделированном спектре. Стоит отметить, что экспериментально измеренные времена спин-решёточной релаксации (T_1) циклогексена в газовой фазе составляют 1.23 с для группы CH (сигнал 4а на рисунке 38), 0.58 с для группы CH_2 в аллильном положении (сигнал 4б) и 0.69 с для другой группы CH_2 (сигнал 4в). Следовательно, если при моделировании спектров провести учёт потерь гиперполяризации из-за релаксации, то интенсивность сигналов групп CH_2 будет ещё ниже. Таким образом, гипотеза об образовании циклогексена через статистическое дегидрирование циклогексана противоречит экспериментальным данным. Если же предположить, что дегидрирование циклогексана не является статистическим процессом, то протоны из молекулы $n\text{-H}_2$ с большей вероятностью окажутся в составе групп CH циклогексена, чем в составе групп CH_2 , поскольку соответствующие группы CH_2 циклогексана находятся ближе к поверхности металла сразу же после предыдущей стадии гидрирования циклогексена. Таким образом, в этом случае относительная интенсивность сигналов ИППЯ для групп CH должна быть ещё выше по сравнению с группами CH_2 , чем в случае статистического дегидрирования. Отсюда можно сделать вывод, что парное замещение в циклогексене происходит не через образование циклогексана. Третья гипотеза для механизма парного замещения заключается в том, что циклогексен вначале дегидрируется до 1,3-циклогексадиена, который далее парно присоединяет водород к одной из связей $\text{C}=\text{C}$. В этом случае протоны из молекулы параводорода должны оказаться в составе групп CH_2 циклогексена, поэтому сигналы ИППЯ для них должны быть более интенсивными, что и наблюдалось в экспериментах. Наблюдение слабых эффектов ИППЯ для сигналов группы CH циклогексена можно объяснить миграцией связи $\text{C}=\text{C}$ в циклогексене, что также подтверждается описанными ниже результатами по гидрированию 1,3-циклогексадиена. Также стоит отметить, что моделирование спектра ЯМР для циклогексена, полученного парным присоединением параводорода к 1,3-циклогексадиену,

воспроизводит наблюдаемую в экспериментах характерную форму линий ЯМР (более интенсивная эмиссионная часть для сигнала при 1.7 м.д., чем для сигнала при 2.0 м.д., см. рисунок 38г). В принципе, 1,3-циклогексадиен может образовываться не напрямую из циклогексена, а через промежуточное образование 1,4-циклогексадиена с его дальнейшей изомеризацией. Также изомеризация связи С=С может происходить в циклогексене, образованном при гидрировании 1,4-циклогексадиена. В обоих этих случаях спектры ^1H ЯМР должны быть примерно такие же, как и в случае механизма с дегидрированием циклогексена в 1,3-циклогексадиен. Однако дегидрирование циклогексена в 1,3-циклогексадиен является термодинамически более выгодным, чем дегидрирование в 1,4-циклогексадиен. Таким образом, можно сделать вывод, что гиперполяризованный циклогексен образуется через дегидрирование циклогексена в 1,3-циклогексадиен с последующим парным присоединением параводорода.

Другим интересным установленным фактом является то, что при гидрировании циклогексена параводородом в спектре ЯМР наблюдался антифазный сигнал при 1.3 м.д. (см. рисунок 39б, сигнал 6). Мы предполагаем, что этот сигнал соответствует гиперполяризованным молекулам циклогексана, содержащим изотоп ^{13}C в природном содержании $\sim 1.1\%$. При наличии ядра ^{13}C магнитная эквивалентность протонов циклогексана нарушается, что позволяет наблюдать эффекты ИППЯ. Поскольку константа спин-спинового взаимодействия $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ равна ~ 120 Гц, в спектрах ЯМР должны наблюдаться два сателлитных сигнала на расстоянии ± 60 Гц от основного сигнала циклогексана без ядер ^{13}C (приблизительно ± 0.2 м.д. для спектрометра с протонной частотой 300 МГц). Один из этих сигналов действительно наблюдался при 1.3 м.д. Второй сигнал при 1.7 м.д. вероятно перекрывается с сигналом групп CH_2 циклогексана. Для подтверждения этой гипотезы было проведено моделирование спектров ^1H ЯМР (см. рисунок 39г). Моделирование показало, что наличие ядра ^{13}C действительно позволяет наблюдать сигнал ИППЯ при 1.3 м.д. При доле парного присоединения водорода 1.4% моделированный спектр смеси термически поляризованного циклогексана и гиперполяризованного циклогексана совпадает с экспериментальным.

Далее было проведено газофазное гидрирование 1,3-циклогексадиена и 1,4-циклогексадиена параводородом. В обоих случаях в реакции образовывались циклогексен, циклогексан и бензол (см. рисунок 40 и рисунок 41). Так же, как и в случае гидрирования циклогексена, в спектрах ЯМР наблюдались сателлитные сигналы гиперполяризованных молекул циклогексана с ядрами ^{13}C в природном содержании. Кроме того, эффекты ИППЯ наблюдались для всех сигналов ЯМР циклогексена. При парном присоединении параводорода к одной из связей С=С 1,3-циклогексадиена эффекты ИППЯ должны наблюдаться только для сигналов групп CH_2 циклогексена. Поэтому наличие в спектрах ЯМР антифазного сигнала

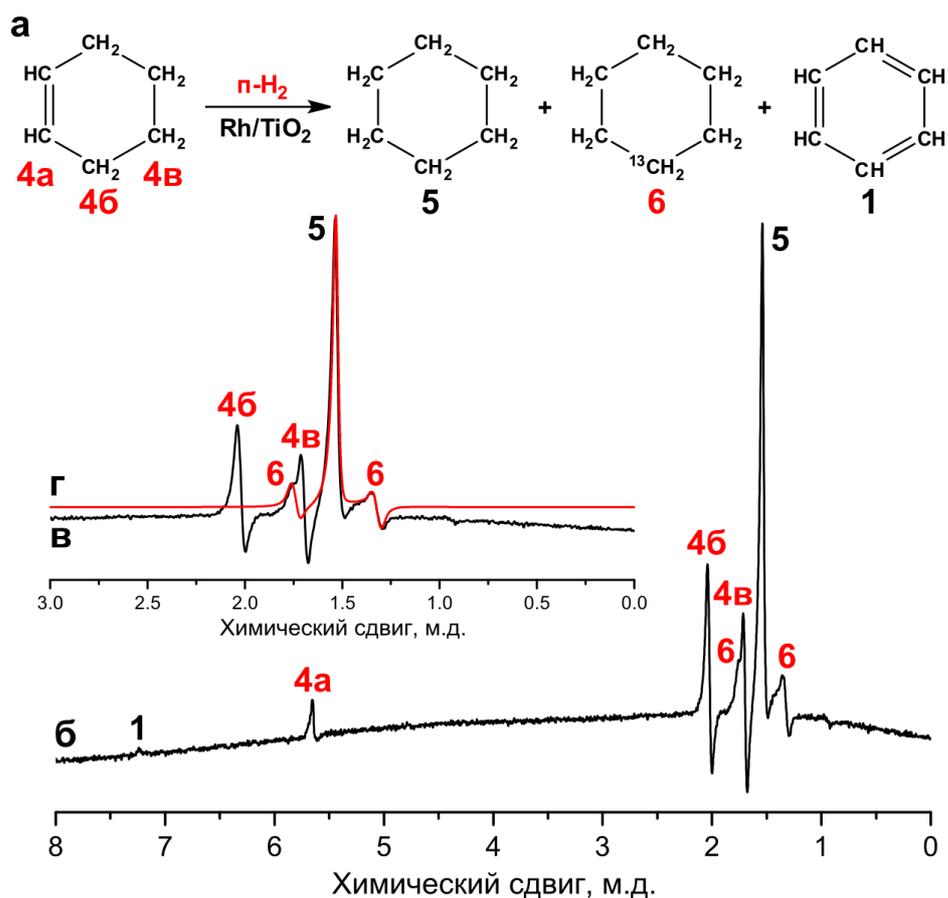


Рисунок 39. (а) Схема реакции гидрирования циклогексена. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании циклогексена параводородом на катализаторе Rh/TiO_2 при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газовой смеси (5.2 мл/с) с 32-кратным накоплением сигнала ЯМР. (в) Область от 0 до 3 м.д. спектра (б). (г) Моделированный спектр смеси термически поляризованного и гиперполяризованного ^{13}C -циклогексана.

группы CH циклогексена означает, что в циклогексене возможна миграция связи $\text{C}=\text{C}$, в результате которой протоны, изначально находившиеся в молекуле параводорода, могут оказаться при двойной связи.

Парное присоединение параводорода к одной из связей $\text{C}=\text{C}$ 1,4-циклогексадиена должно привести к образованию циклогексена с гиперполяризованными протонами при атомах углерода C_4 и C_5 (сигнал 4в на рисунке 41). Моделирование спектров ЯМР предсказывает наблюдение эффектов ИППЯ для такой молекулы, однако, форма соответствующих антифазных линий в спектре должна быть совершенно иной, чем в эксперименте (см. рисунок 41в). С другой стороны, форма линий в экспериментальном спектре очень похожа на форму линий для циклогексена, полученного парным присоединением параводорода к 1,3-циклогексадиену (см. рисунок 38г). Отсюда можно сделать вывод, что 1,4-циклогексадиен

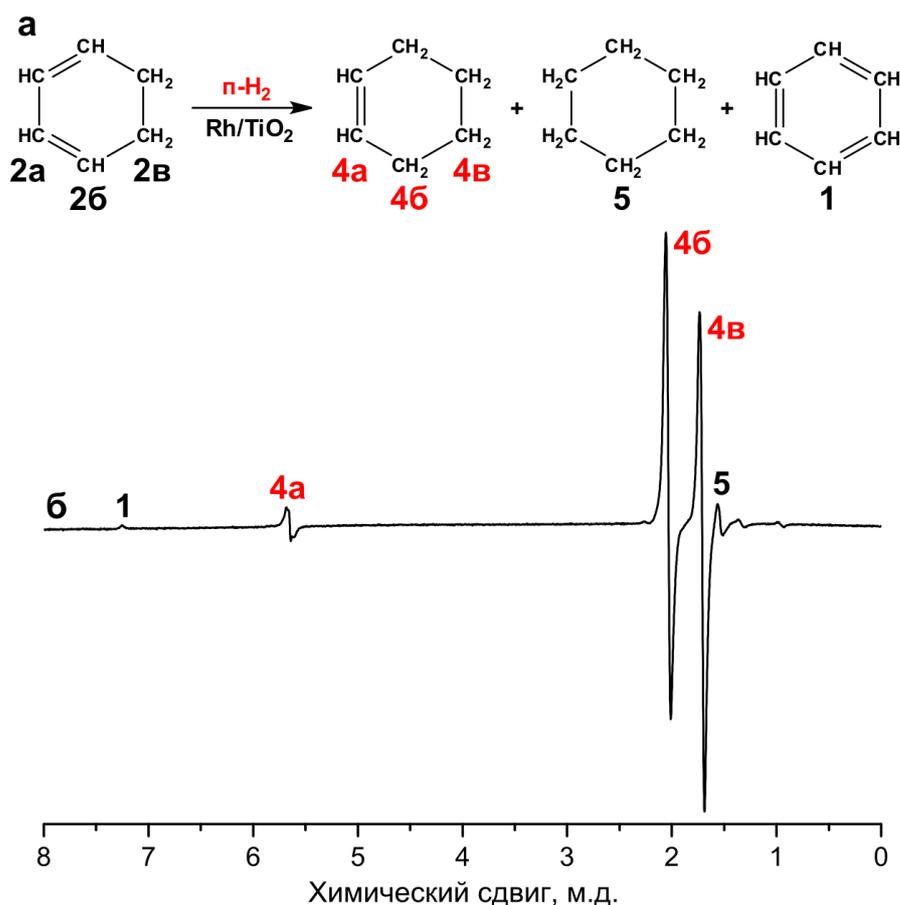


Рисунок 40. (а) Схема реакции гидрирования 1,3-циклогексадиена. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании 1,3-циклогексадиена параводородом на катализаторе Rh/TiO_2 при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газовой смеси (5.2 мл/с) с 8-кратным накоплением сигнала ЯМР.

изомеризуется в термодинамически более стабильный 1,3-циклогексадиен, который далее подвергается гидрированию.

Таким образом, нами было обнаружено, что в гидрировании циклогексена, 1,3-циклогексадиена и 1,4-циклогексадиена парное присоединение водорода возможно, в то время как для гидрирования бензола и толуола нами не было получено таких свидетельств. Возможным объяснением этого является гипотеза о том, что механизмы гидрирования алкенов и диенов отличаются от механизма гидрирования ароматических соединений. Например, по квантовохимическим расчётам гидрирование бензола на $\text{Pt}(111)$ происходит как постадийный процесс присоединения атомов водорода в положения 1, 3 и 5 бензольного кольца с образованием 1,3,5-тригидробензола в качестве интермедиата [194]. В этом случае возможна значительная задержка по времени между присоединением атомов водорода к двум соседним атомам углерода, за время которой один из спин-коррелированных атомов из молекулы $n\text{-H}_2$ может мигрировать по поверхности металла на расстояние, превышающие размеры молекулы.

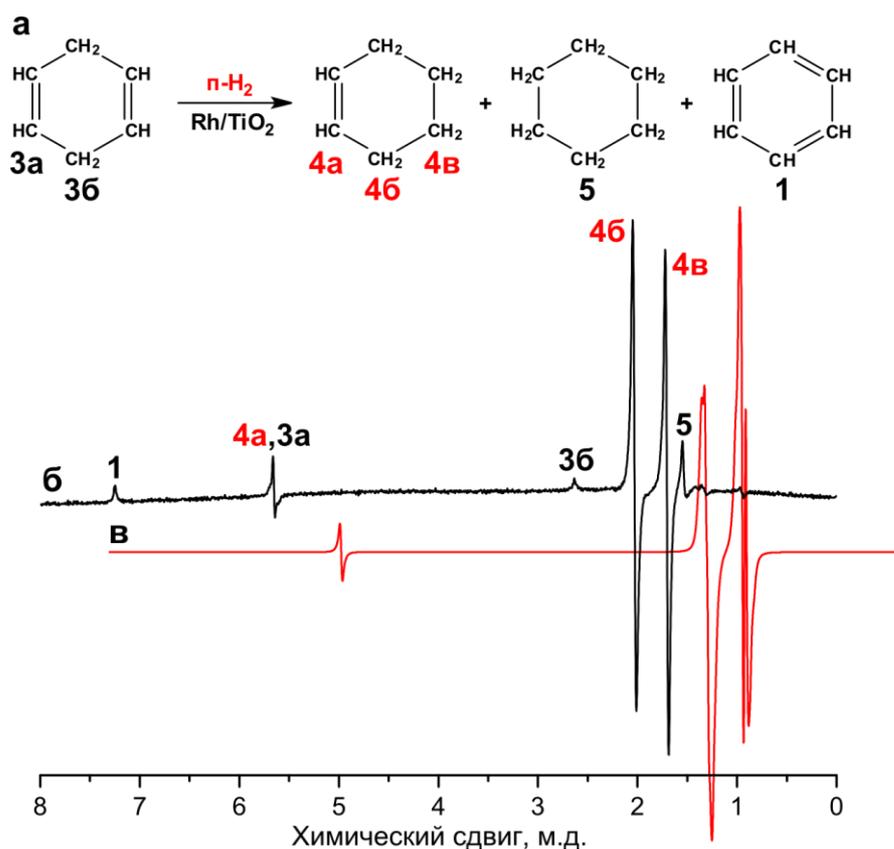


Рисунок 41. (а) Схема реакции гидрирования 1,4-циклогексадиена. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании 1,4-циклогексадиена параводородом на катализаторе Rh/TiO_2 при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газовой смеси (5.2 мл/с) с 8-кратным накоплением сигнала ЯМР. (в) Моделированный спектр циклогексана, образованного в результате парного присоединения параводорода к одной из связей $\text{C}=\text{C}$ 1,4-циклогексадиена.

В результате вероятность парного присоединения водорода может быть значительно ниже, чем в гидрировании алкенов и диенов.

Другое возможное объяснение связано с различной степенью заполнения поверхности адсорбированным субстратом в случае алкенов, диенов и ароматических соединений. Высокая степень заполнения поверхности адсорбированным субстратом приводит к затруднению миграции атомов водорода и, следовательно, к увеличению доли парности присоединения H_2 . Адсорбция шестичленных циклических углеводородов на металлах исследовалась теоретически и экспериментально [214–216]. Теплоты адсорбции на поверхности $\text{Pt}(111)$ составляют 37–58 кДж/моль для циклогексана [214, 216], 71–81 кДж/моль для циклогексена [214, 215], 155 кДж/моль для 1,3-циклогексадиена [214], 142 кДж/моль для 1,4-циклогексадиена [217] и 117–125 кДж/моль для бензола [215, 218]. Для качественного сравнения силы адсорбции этих соединений образцы катализатора Rh/TiO_2 были пропитаны соответствующими жидкими

углеводородами и исследованы методом РФЭС (см. рисунок 42). Пик Rh $3d_{5/2}$ при 307.4 эВ соответствует металлическому родию (Rh^0), а пик Rh $3d_{5/2}$ при 309.2 эВ соответствует Rh_2O_3 (Rh^{3+}) [200, 219]. Пик C 1s при 284.8 эВ соответствует адсорбированным на поверхности углеводородам [200, 220]. В спектрах РФЭС Ti 2p было обнаружено только состояние Ti^{4+} с энергией связи 458.8 эВ. Из рисунка 42 видно, что концентрация углеводородов на поверхности сильно зависит от природы субстрата. По данным РФЭС были рассчитаны атомные соотношения C/Rh, Rh/Ti и C/Ti (см. таблицу 9 в дополнительных материалах). Из этих соотношений следует, что 1,3-циклогексадиен, 1,4-циклогексадиен и циклогексен адсорбируются значительно сильнее, чем бензол. По спектрам C 1s РФЭС видно, что интенсивность сигнала примерно одинакова для образца, пропитанного бензолом, и для образца без пропитки, вероятно из-за наличия углерода на поверхности из других источников (см. рисунок 42д,е). Таким образом, разность в силе адсорбции может объяснить отсутствие эффектов ИППЯ при гидрировании бензола и их наличие при гидрировании циклогексена и циклогексадиенов. В случае циклогексена и циклогексадиенов поверхность металла в значительной степени покрыта адсорбированными молекулами субстрата, которые затрудняют миграцию атомов водорода и, как следствие, повышают вероятность парного присоединения водорода к ним.

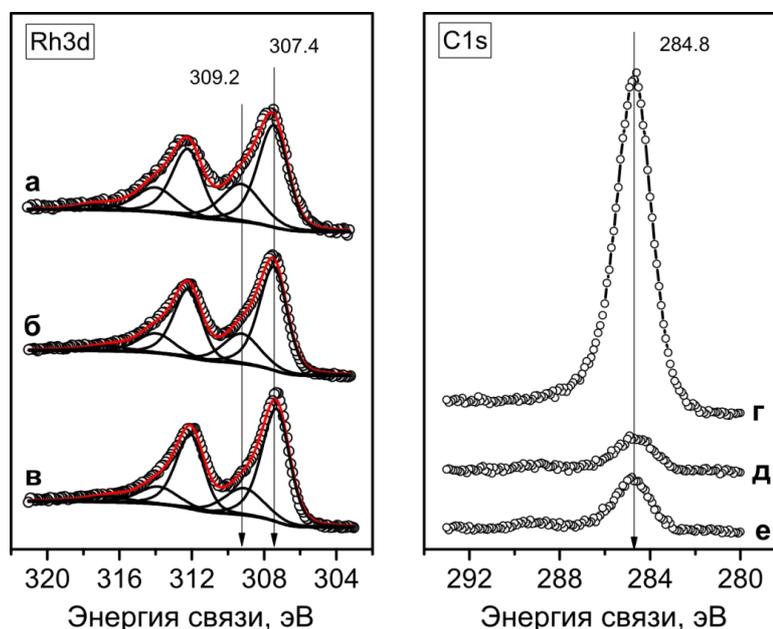


Рисунок 42. (а–в) Спектры Rh 3d РФЭС и (г–е) спектры C 1s РФЭС образцов катализатора Rh/TiO₂, пропитанных (а, г) 1,3-циклогексадиеном, (б, д) бензолом и (в, е) без пропитки жидкими углеводородами.

Результаты, полученные с помощью метода ИППЯ, позволяют предложить схему процессов, протекающих при гидрировании шестичленных циклических углеводородов (см.

рисунок 43). Наши экспериментальные данные подтверждают следующие процессы: (i) гидрирование 1,3-циклогексадиена, 1,4-циклогексадиена и циклогексена, в том числе по механизму парного присоединения водорода, (ii) дегидрирование 1,3-циклогексадиена и 1,4-циклогексадиена в бензол и циклогексена в 1,3-циклогексадиен, (iii) изомеризация связи C=C в 1,4-циклогексадиене и циклогексене. Что касается механизма гидрирования бензола, то наших данных недостаточно для окончательного подтверждения той или иной гипотезы. Вероятно, что бензол напрямую гидрируется в циклогексан по механизму, исключающему возможность парного присоединения водорода. Также нельзя исключать, что гидрирование бензола идёт постадийно с образованием циклогексадиена и циклогексена, но из-за облегчённой миграции атомов водорода по поверхности металла в этом случае доля парности присоединения водорода сильно снижается.

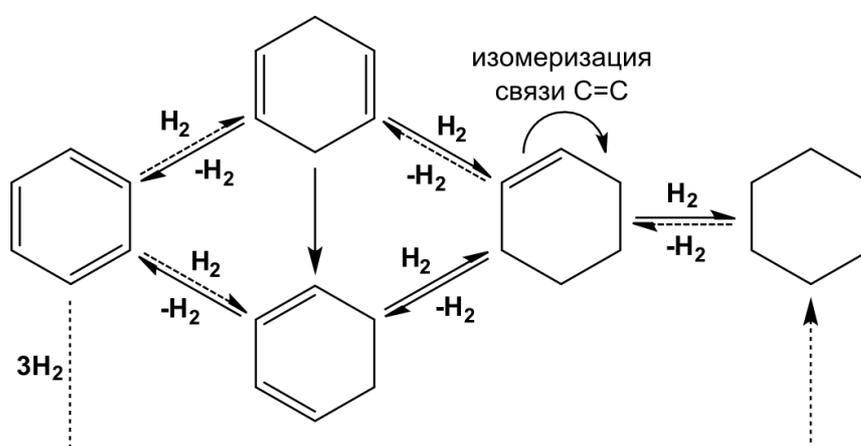


Рисунок 43. Схема процессов, протекающих при гидрировании шестичленных циклических углеводородов на катализаторах Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂. Сплошные стрелки показывают стадии, подтверждённые представленными в диссертации экспериментальными данными. Пунктирные стрелки показывают другие возможные реакции, которые не были ни достоверно подтверждены, ни опровергнуты.

1.4. Исследование механизмов гидрирования фурана и дигидрофуранов

В последние годы биомасса привлекает большой исследовательский интерес как возобновляемый источник топлива и ценных продуктов химической промышленности [221]. Сырое биотопливо, которое обычно получают пиролизом биомассы, непригодно для непосредственного использования в двигателях и должно быть предварительно подвергнуто каталитической гидродеоксигенации для удаления кислородсодержащих функциональных групп [222]. Важными компонентами сырого биотоплива являются производные фурана, например, 5-гидроксиметилфурфураль и фурфураль, образующиеся при пиролизе биомассы в результате дегидратации углеводов. Поэтому каталитические гидрирование и

гидродеоксигенация производных фурана используются для очистки биотоплива, а также для получения ценных химических продуктов, таких как 1,6-гександиол [223], 2,5-диметилфуран [224], 2,5-дигидроксиметилфуран [225], фурфуроловый спирт [226] и тетрагидрофурфуриловый спирт [227]. Для гидрирования производных фурана обычно используются различные нанесённые металлические катализаторы, например, Pd/C [227, 228], Pd/Al₂O₃ [228], Pd/ZrO₂ [229], Rh/C [228], Rh/Al₂O₃ [228] и др. Для разработки эффективного катализатора важно детальное понимание механизма реакции. Поэтому изучение механизма реакции гидрирования фурана с помощью метода индуцированной параводородом поляризации ядер является актуальным.

Гидрирование фурана и возможных промежуточных продуктов его гидрирования 2,3-дигидрофурана (2,3-ДФ) и 2,5-дигидрофурана (2,5-ДФ) параводородом проводили в газовой фазе на катализаторах Rh/TiO₂ (с массовым содержанием металла 1, 10 и 20%), Pt/TiO₂ (с массовым содержанием металла 1 и 10%) и Pd/TiO₂ (с массовым содержанием металла 1%) при 130 °С. Катализаторы с диоксидом титана в качестве носителя были выбраны из-за того, что, как правило, такие катализаторы позволяют получать наибольшую интенсивность сигналов ИППЯ [88].

При гидрировании фурана параводородом на родиевых катализаторах в спектрах ¹H ЯМР наблюдалось образование гиперполяризованного тетрагидрофурана (ТГФ) (см. рисунок 44). Также в спектрах видны слабые антифазные сигналы групп CH₂ (сигналы 2в и 2г) гиперполяризованного 2,3-ДФ, при этом сигналы групп CH (2а и 2б) детектировать невозможно. Это означает, что 2,3-ДФ образуется в очень небольших количествах, и его можно обнаружить только благодаря значительному усилению сигналов ЯМР за счёт использования параводорода. Наблюдение эффектов ИППЯ говорит о возможности парного присоединения водорода к фурану на катализаторах Rh/TiO₂. В то же время при гидрировании фурана на Pd/TiO₂ эффекты ИППЯ отсутствовали, несмотря на протекание реакции гидрирования (выход ТГФ 3.6% при скорости потока газовой смеси 2.5 мл/с). Платиновые катализаторы оказались полностью неактивными в потоке газовой смеси, однако после остановки потока было обнаружено медленное образование ТГФ и (в случае 10%-го Pt/TiO₂) 1-бутанола (см. рисунок 45).

Далее было проведено гидрирование 2,3-дигидрофурана параводородом. Установлено, что при гидрировании 2,3-ДФ на катализаторах Rh/TiO₂ наблюдались антифазные сигналы для тетрагидрофурана (см. рисунок 46). Более того, эффекты ИППЯ также наблюдались для сигналов групп CH реагента (сигналы 2а и 2б), при этом для сигналов групп CH₂ реагента

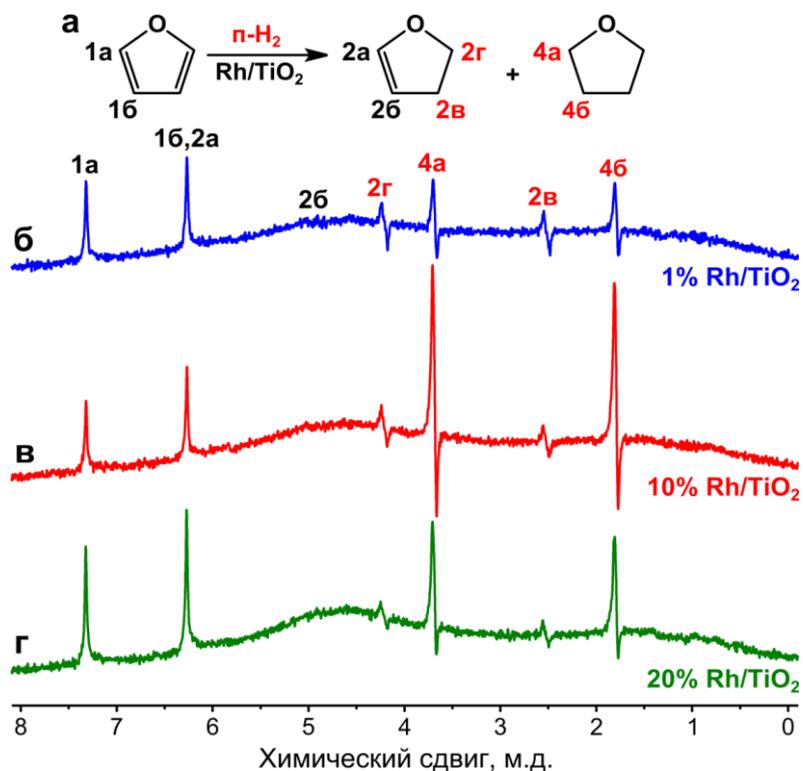


Рисунок 44. (а) Схема реакции гидрирования фурана. (б–г) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании фурана параводородом на катализаторах (б) 1% Rh/TiO₂, (в) 10% Rh/TiO₂, (г) 20% Rh/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с) с 16-кратным накоплением сигнала ЯМР.

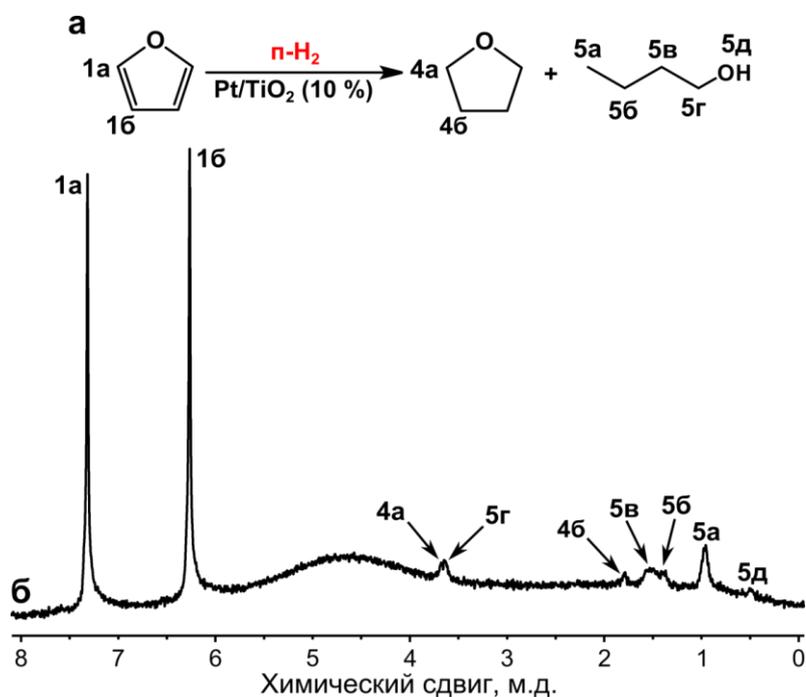


Рисунок 45. (а) Схема реакции гидрирования фурана. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании фурана параводородом на катализаторе 10% Pt/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

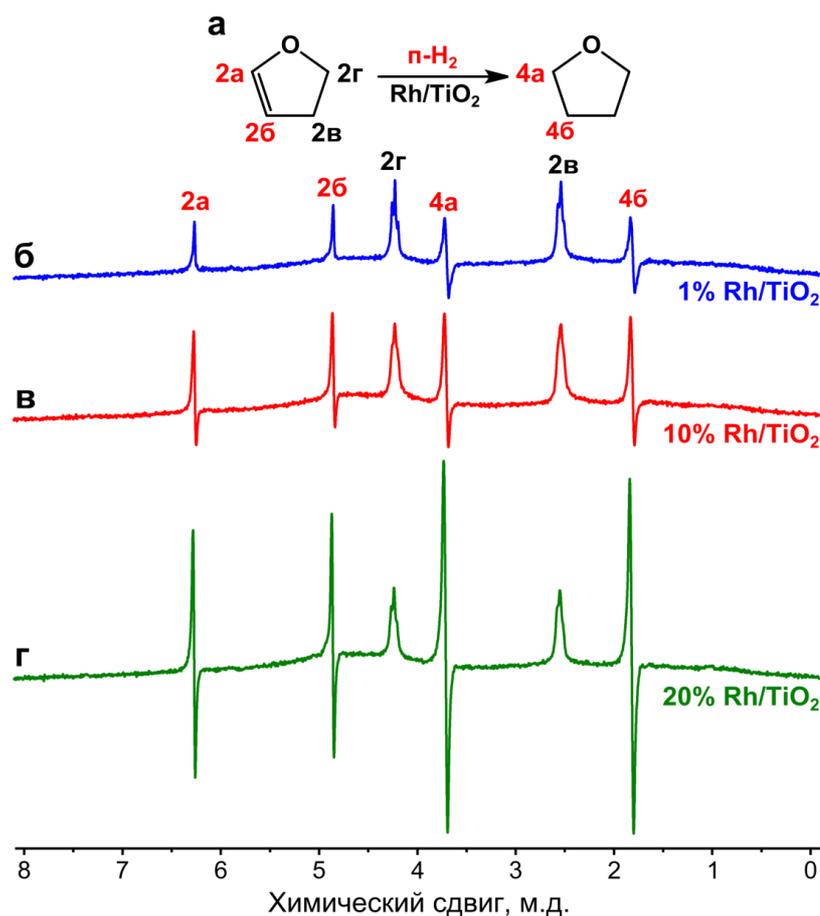


Рисунок 46. (а) Схема реакции гидрирования 2,3-дигидрофурана. (б–г) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 2,3-дигидрофурана параводородом на катализаторах (б) 1% Rh/TiO_2 , (в) 10% Rh/TiO_2 , (г) 20% Rh/TiO_2 при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с) с 16-кратным накоплением сигнала ЯМР.

(сигналы 2в и 2г) эффекты ИППЯ отсутствовали. Таким образом, при гидрировании 2,3-ДГФ на родиевых катализаторах происходит парное замещение водорода в молекулах реагента, аналогично ситуации, описанной в предыдущем разделе для гидрирования циклогексена.

Для объяснения наблюдения эффектов ИППЯ для протонов 2,3-дигидрофурана при его гидрировании параводородом можно предложить несколько возможных механизмов (см. рисунок 47). Первый вариант – дегидрирование 2,3-ДГФ в фуран с последующим парным присоединением водорода к одной из его связей $\text{C}=\text{C}$. Однако в этом случае гиперполяризованные атомы водорода должны оказаться в положениях 4 и 5 гетероциклического кольца, из-за чего эффекты ИППЯ должны наблюдаться для сигналов групп CH_2 2,3-дигидрофурана, что противоречит результатам экспериментов. Другая гипотеза заключается в том, что вначале происходит парное присоединение водорода к 2,3-дигидрофурану с образованием тетрагидрофурана, который далее подвергается

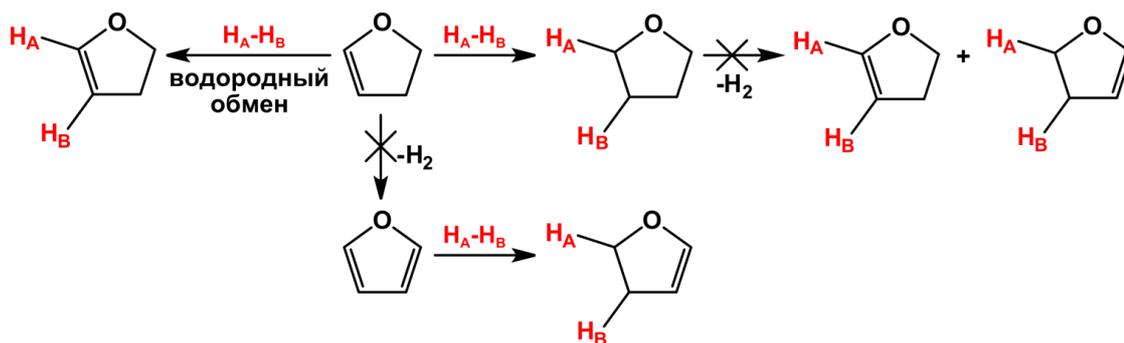


Рисунок 47. Схема возможных путей реакции парного замещения в 2,3-дигидрофуране на катализаторах Rh/TiO₂. H_A и H_B обозначает спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

дегидрированию в 2,3-ДГФ. С учётом того, что молекула ТГФ, по-видимому, связана с поверхностью металла через атом кислорода [230], в результате должна образовываться смесь молекул 2,3-ДГФ со спин-коррелированными атомами из одной молекулы параводорода в положениях 2 и 3 или 4 и 5 гетероцикла. В итоге это должно привести к наблюдению эффектов ИППЯ для всех сигналов ЯМР 2,3-дигидрофурана. В принципе, можно предположить, что отсутствие эффектов ИППЯ для сигналов ЯМР групп CH₂ 2,3-ДГФ связано с релаксацией гиперполяризации к термическому равновесию. Для оценки возможного влияния релаксации на интенсивность сигналов ИППЯ в условиях наших экспериментов были измерены времена спин-решёточной релаксации (T_1) для 2,3-ДГФ в смеси с водородом (см. таблицу 3 в приложении А). Выяснилось, что протоны групп СН имеют большие времена релаксации, чем протоны групп CH₂ (~0.9–1.2 с для СН и ~0.5 с для CH₂). На первый взгляд, различие времён релаксации может объяснить отсутствие гиперполяризации для протонов групп CH₂, так в этом случае релаксация идёт быстрее. Однако вычисления, выполненные с учётом условий и геометрии проведения эксперимента, показали, что понижение интенсивности сигналов ИППЯ из-за релаксации для протонов групп CH₂ должно быть только в ~1.5 раза больше, чем для протонов групп СН (см. приложение А). Поэтому, если дегидрирование гиперполяризованного ТГФ является статистическим процессом, то в спектрах ¹H ЯМР должны наблюдаться антифазные сигналы для всех групп протонов, что противоречит результатам экспериментов. Третья гипотеза заключается в том, что парное замещение водорода в 2,3-дигидрофуране происходит как процесс последовательного присоединения и отщепления атомов водорода через образование поверхностного тригидрофуранового интермедиата (см. рисунок 48). Данное предположение подтверждается квантовохимическими расчётами для гидрирования фурана на Pd(111), в которых было показано, что энергетический барьер для элиминирования атома H из тригидрофурана ниже, чем для присоединения другого атома водорода (0.92 и 1.21 эВ

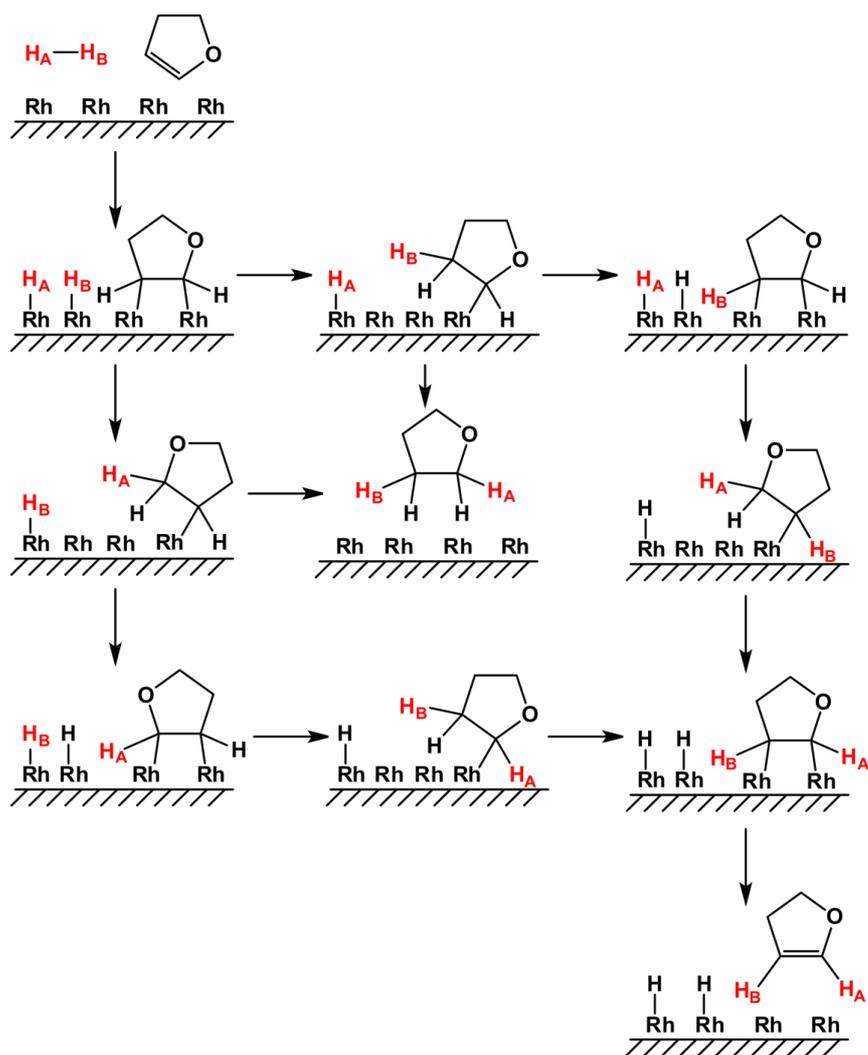


Рисунок 48. Схема предполагаемого механизма парного замещения в 2,3-дигидрофуране на катализаторах Rh/TiO₂. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

соответственно) [230]. Другим аргументом является то, что при адсорбции тетрагидрофурана на поверхности платины образуется связь Pt-C в α-положении к атому кислорода, что говорит о том, что тригидрофуран может быть относительно стабильным интермедиатом в реакциях на поверхности металлов [231].

Также было проведено гидрирование 2,3-дигидрофурана параводородом на катализаторах Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂. В случае 1%-ных катализаторов Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂ наблюдались слабые антифазные сигналы ТГФ (см. рисунок 49). В случае 10%-го катализатора Pt/TiO₂ интенсивность сигналов ТГФ была выше, а также образовывался продукт раскрытия цикла – 1-бутанол (см. рисунок 50). Данные по конверсии и селективности использованных катализаторов в реакции гидрирования 2,3-ДГФ приведены в таблице 10 в дополнительных материалах.

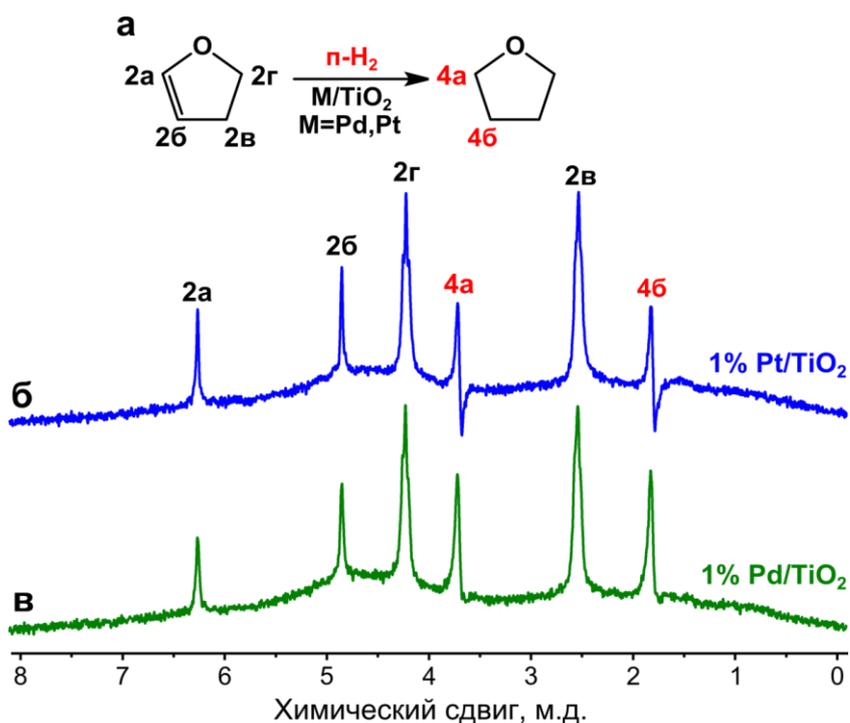


Рисунок 49. (а) Схема реакции гидрирования 2,3-дигидрофурана. (б–в) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 2,3-дигидрофурана параводородом на катализаторах (б) 1% Pt/TiO₂ и (в) 1% Pd/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

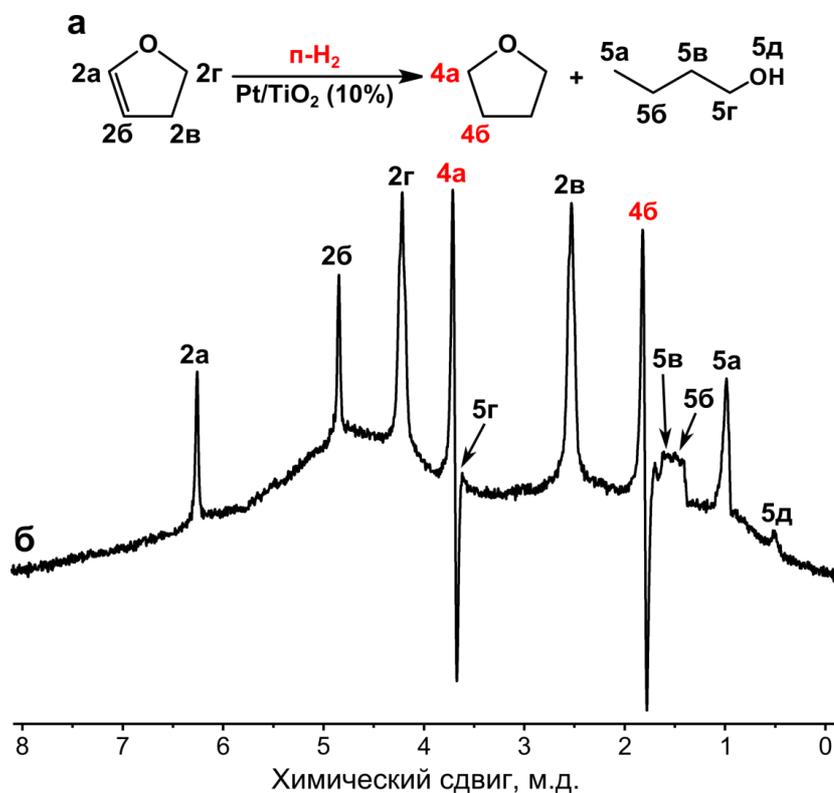


Рисунок 50. (а) Схема реакции гидрирования 2,3-дигидрофурана. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании 2,3-дигидрофурана параводородом на катализаторе 10% Pt/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

Далее было проведено гидрирование 2,5-дигидрофурана параводородом. При использовании катализаторов Rh/TiO₂ наблюдалось образование ТГФ и 2,3-ДГФ (данные по конверсии и селективности приведены в таблице 11 в дополнительных материалах). При этом в случае всех трёх катализаторов (с содержанием родия 1%, 10% и 20%) эффекты ИППЯ наблюдались для сигналов ¹H ЯМР ТГФ и групп CH₂ 2,3-ДГФ. В случае 1%-го катализатора Rh/TiO₂ в отличие от результатов, полученных при гидрировании 2,3-дигидрофурана, эффекты ИППЯ также наблюдались и для протонов групп CH 2,3-ДГФ (см. рисунок 51). Стоит отметить, что отсутствие наблюдаемой гиперполяризации протонов групп CH в случае 10%-го и 20%-го катализаторов Rh/TiO₂ не обязательно говорит о том, что на этих катализаторах реализуется иной механизм реакции, так как причиной этого также может быть перекрывание сигналов гиперполяризованного и термически поляризованного 2,3-ДГФ.

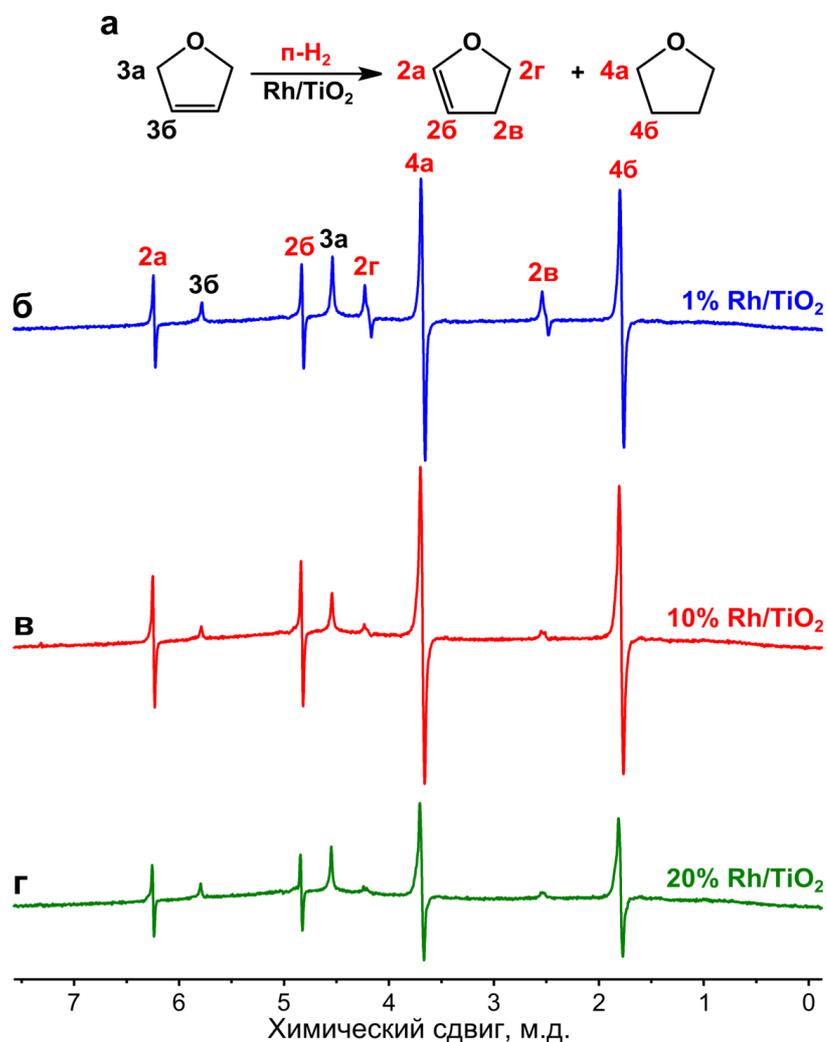


Рисунок 51. (а) Схема реакции гидрирования 2,5-дигидрофурана. (б–г) Спектры ¹H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 2,5-дигидрофурана параводородом на катализаторах (б) 1% Rh/TiO₂, (в) 10% Rh/TiO₂, (г) 20% Rh/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с) с 16-кратным накоплением сигнала ЯМР.

Полученные результаты указывают на то, что 2,5-ДГФ может подвергаться различным превращениям на родиевых катализаторах в присутствии водорода. Образование значительных количеств 2,3-ДГФ вероятно связано с изомеризацией связи C=C. Можно ожидать, что 2,3-ДГФ далее может вступать в реакции водородного обмена по схеме, представленной на рисунке 48, что должно приводить к образованию 2,3-ДГФ с гиперполяризованными протонами в положениях 2 и 3 гетероцикла. В принципе, наблюдение эффектов ИППЯ для протонов групп CH_2 2,3-ДГФ можно объяснить спонтанным переносом поляризации с протонов групп CH по механизму спин-спинового или диполь-дипольного взаимодействия [232]. Однако непонятно, каким образом степень спонтанного переноса поляризации может зависеть от природы используемого реагента (2,3-ДГФ или 2,5-ДГФ). Следовательно, для объяснения гиперполяризации протонов групп CH_2 2,3-ДГФ при гидрировании 2,5-ДГФ надо привлекать другие аргументы. 2,3-ДГФ со спин-коррелированными протонами в положениях 4 и 5 гетероцикла может образовываться в результате дегидрирования 2,5-ДГФ в фуран с последующим парным присоединением параводорода. Такая гипотеза согласуется с результатами исследования адсорбции и реакционной способности 2,3-ДГФ и 2,5-ДГФ на поверхности Pd(111), где было найдено, что 2,5-ДГФ подвергается дегидрированию в фуран, в то время как 2,3-ДГФ в этих же условиях гидрируется в ТГФ [233]. В принципе, 2,3-ДГФ со спин-коррелированными протонами в положениях 3 и 4 гетероцикла также может образовываться при парном присоединении параводорода к 2,5-ДГФ с последующим дегидрированием образующегося ТГФ в 2,3-ДГФ. Однако такой вариант маловероятен, поскольку дегидрирование ТГФ не было обнаружено в описанных выше экспериментах с 2,3-ДГФ. Моделирование спектров ^1H ЯМР показало, что маршрут реакции, приводящий к образованию 2,3-ДГФ со спин-коррелированными протонами в положениях 2 и 3, является преобладающим маршрутом образования гиперполяризованного 2,3-ДГФ. Его вклад составляет около 70% для 1%-го катализатора Rh/TiO₂ и ещё выше для 10%-го и 20%-го катализаторов. Также стоит отметить, что гиперполяризованный ТГФ может образовываться не только в результате парного присоединения параводорода к 2,3-ДГФ, но и при аналогичной реакции с 2,5-ДГФ. В этом случае спин-коррелированные атомы водорода оказываются в положениях 3 и 4 гетероцикла. Эти протоны являются химически эквивалентными, но магнитно неэквивалентными, что приводит к проявлению эффектов ИППЯ в спектрах ^1H ЯМР, как было показано Баргоном и др. с помощью гомогенного гидрирования параводородом [234]. Возможные процессы, протекающие при гидрировании 2,5-ДГФ параводородом на родиевых катализаторах представлены на рисунке 52.

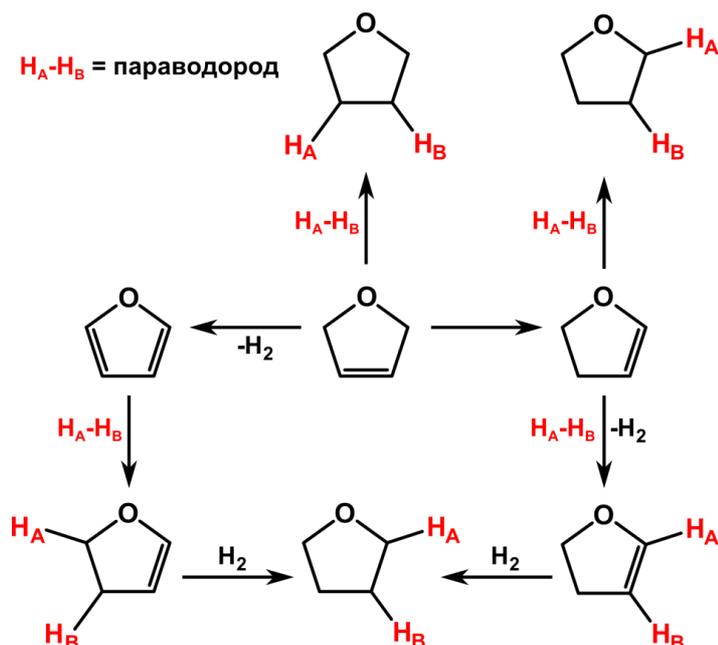


Рисунок 52. Схема возможных процессов, протекающих при гидрировании 2,5-дигидрофурана параводородом на катализаторах Rh/TiO₂. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

Также было проведено гидрирование 2,5-дигидрофурана параводородом на катализаторах Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂. Так же, как и при гидрировании фурана и 2,3-ДГФ, слабые эффекты ИППЯ для сигналов ТГФ наблюдались при использовании 1%-го катализатора Pt/TiO₂, а при использовании Pd/TiO₂ гиперполяризации не наблюдалось (см. рисунок 53). В случае 10%-го катализатора Pt/TiO₂ кроме гиперполяризованного ТГФ также образовывались 1-бутанол и 2,3-ДГФ (см. рисунок 54). Для сигналов групп СН 2,3-ДГФ (сигналы 2а и 2б) наблюдались слабые эффекты ИППЯ. Интересно, что несмотря на то, что при гидрировании 2,3-ДГФ и 2,5-ДГФ на 10%-ном катализаторе Pt/TiO₂ происходило раскрытие цикла с образованием 1-бутанола, при попытке гидрирования ТГФ в аналогичных условиях не наблюдалось образование продуктов реакции. Данные по конверсии и селективности по всем использованным в гидрировании 2,5-ДГФ катализаторы приведены в таблице 11 в дополнительных материалах.

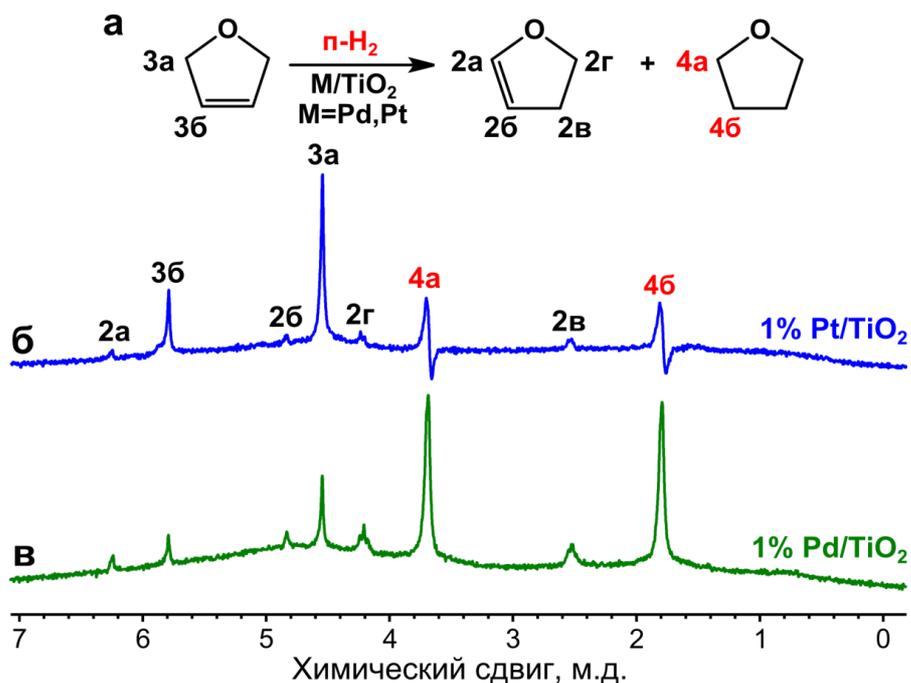


Рисунок 53. (а) Схема реакции гидрирования 2,5-дигидрофурана. (б–в) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные при гидрировании 2,5-дигидрофурана параводородом на катализаторах (б) 1% Pt/TiO₂ и (в) 1% Pd/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

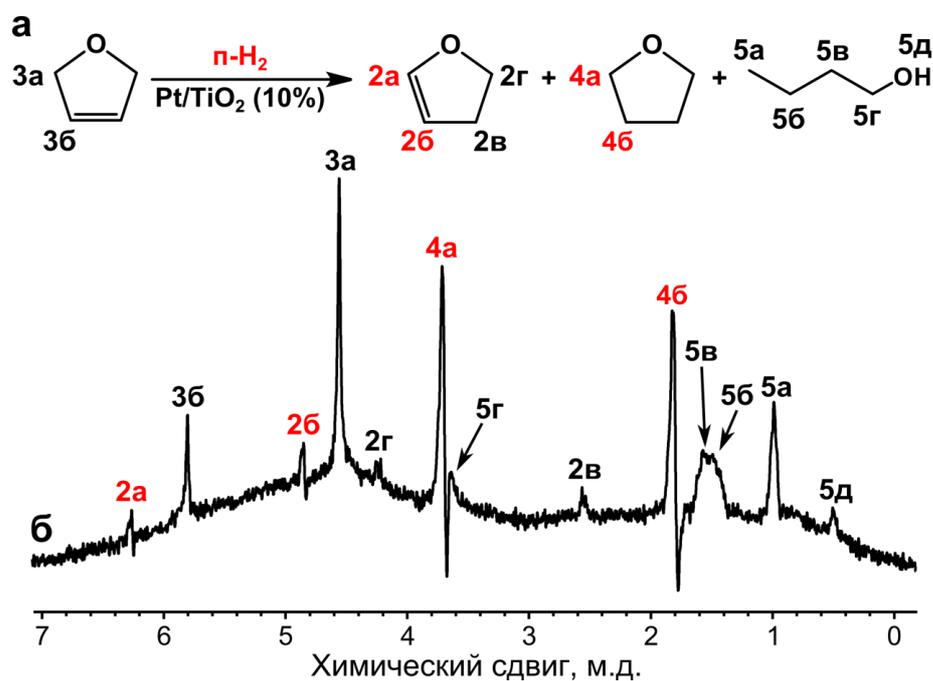


Рисунок 54. (а) Схема реакции гидрирования 2,5-дигидрофурана. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при гидрировании 2,5-дигидрофурана параводородом на катализаторе 10% Pt/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

2. Исследование кинетики гетерогенных каталитических реакций с помощью ИППЯ

2.1. Определение порядка реакции по водороду для парного и непарного присоединения водорода к пропилену

Как уже было отмечено в главе 1, до сих пор однозначно не установлено, каким образом происходит парное присоединение водорода на поверхности металлов. Решение данной проблемы имеет очень большое значение для разработки эффективных каталитических систем, сочетающих высокую активность в реакции гидрирования с высокой степенью ядерной спиновой поляризации продукта реакции. Исследование кинетики процессов парного и непарного присоединения водорода может дать ценную механистическую информацию о пути парного присоединения H_2 .

Нами было проведено исследование кинетики гетерогенного гидрирования пропилена с помощью метода ИППЯ. Для реакции гидрирования пропилена на катализаторе Pt/Al_2O_3 были определены порядки реакции по водороду отдельно для парного и непарного путей его присоединения. Для этого использовались газовые смеси различного состава, содержащие 20% (по объёму) пропилена, от 20 до 80% параводорода и гелий. Содержание параводорода варьировалось с шагом 10%. Реакция гидрирования проводилась в ампуле ЯМР в сильном магнитном поле (эксперимент PASADENA). Стоит отметить, что в данных экспериментах нами была использована угольная вставка, обеспечивающая релаксацию термически поляризованных молекул пропилена и пропана к сильному магнитному полю ЯМР-спектрометра [7]. В отсутствие угольной вставки из-за быстрого втекания газа протоны не успевают релаксировать к магнитному полю, в результате чего интенсивность соответствующих сигналов в спектре 1H ЯМР значительно падает, что делает невозможным количественные измерения. Ниже приведены области спектров 1H ЯМР, содержащие антифазные сигналы группы CH_3 гиперполяризованного пропана при разном соотношении реагентов в газовой смеси (см. рисунок 55). Видно, что интенсивность сигнала падает с уменьшением концентрации параводорода в реакционной смеси. Отсутствие ярко выраженной антифазной формы линии ЯМР в случае смеси с соотношением пропилен/параводород 1 : 1 связано с перекрыванием сигналов ЯМР гиперполяризованного и термически поляризованного пропана с преобладанием последнего. Однако если убрать угольную вставку, то в спектре 1H ЯМР можно наблюдать характерную для экспериментов PASADENA антифазную линию (см. рисунок 56).

Наблюдаемый в спектре 1H ЯМР сигнал группы CH_3 пропана фактически является суммой сигналов молекул гиперполяризованного и термически поляризованного пропана. С помощью компьютерного моделирования были определены вклады каждой из этих двух

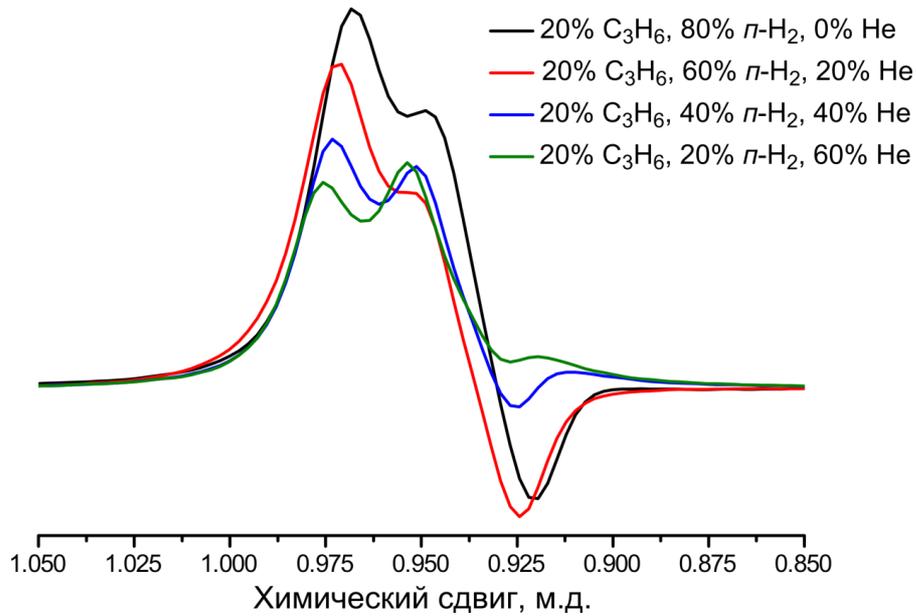


Рисунок 55. Сигналы ^1H ЯМР PASADENA группы CH_3 гиперполяризованного пропана. Спектры зарегистрированы в ходе гидрирования пропилена на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при использовании газовых смесей с различным соотношением пропилен/параводород (от 1 : 1 до 1 : 4). Перед поступлением к катализатору газ проходил через угольную вставку, расположенную в верхней части ампулы ЯМР.

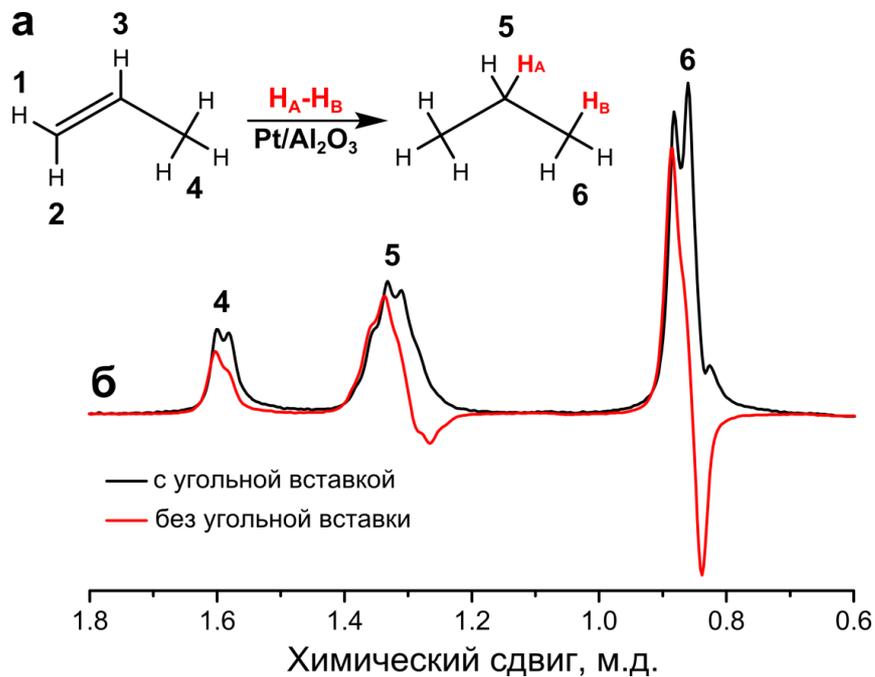


Рисунок 56. (а) Схема реакции гидрирования пропилена параводородом. (б) Спектры ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования пропилена на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с составом газовой смеси пропилен/параводород/гелий 1 : 1 : 3 при использовании угольной вставки (чёрная линия) или без неё (красная линия).

компонент и соответствующие интегралы $I_{\text{ИППЯ}}$ (положительная часть PASADENA-сигнала) и $I_{\text{терм}}$ (сигнал термически поляризованного пропана) (см. таблицу 12 в дополнительных материалах).

Теоретический коэффициент усиления сигнала ЯМР η можно рассчитать по формуле [23]

$$\eta = \frac{2\pi k_B T (4\chi_p - 1)}{3\gamma h B_0 N_H \kappa} \quad (14)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, χ_p – доля параводорода в смеси орто- и параводорода, γ – гиромагнитное отношение для протона, h – постоянная Планка, B_0 – магнитное поле, N_H – число эквивалентных протонов, κ – отношение интегральных интенсивностей сигнала термически поляризованного пропана и положительной части сигнала гиперполяризованного пропана, которое зависит от мультиплетности сигнала ЯМР и ширины спектральной линии. Учёт фактора κ необходим, поскольку происходит частичное взаимоуничтожение положительной и отрицательной частей PASADENA-сигнала, влияние которого увеличивается при увеличении ширины спектральной линии. Для определения коэффициента κ было проведено компьютерное моделирование спектров ^1H ЯМР термически поляризованного и гиперполяризованного пропана с различной шириной спектральной линии. Для зарегистрированных нами экспериментальных спектров ширина линии находилась в диапазоне 5.8–6.3 Гц. Это соответствует значениям $\kappa = 5.66$ –5.78. Также в нашем случае $\chi_p = 0.5$, $B_0 = 7.1$ Тл, $N_H = 6$, тогда

$$\eta = \frac{2\pi \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot (4 \cdot 0.5 - 1)}{3 \cdot 26.75 \cdot 10^7 \cdot 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 7.1 \cdot 6 \cdot (5.66 \div 5.78)} = 200 \div 205 \quad (15)$$

В приближении, что количество гиперполяризованного пропана много меньше, чем количество термически поляризованного пропана, долю парности присоединения водорода можно рассчитать по формуле

$$\varphi_{\text{парн}} = \frac{I_{\text{ИППЯ}}}{\eta \cdot I_{\text{терм}}} \quad (16)$$

Для определения полной конверсии (степени превращения X) пропилена в пропан было проведено сравнение интенсивностей сигналов групп CH и CH_2 пропилена в спектрах ^1H ЯМР, зарегистрированных в присутствии катализатора ($I_{\text{кат}}$), с интенсивностью соответствующих сигналов в спектре, зарегистрированном в тех же условиях, но в отсутствие катализатора (I_0). Отношение $\alpha = I_{\text{кат}}/I_0$ пропорционально отношению мольных долей пропилена в соответствующих газовых смесях. В отсутствие катализатора мольная доля пропилена равна 0.2. При наличии катализатора протекает реакция гидрирования до степени превращения X .

Тогда, с учётом уменьшения количества газообразных молекул в ходе реакции, мольная доля пропилена будет равна $(1-X)/(5-X)$. Отсюда следует, что

$$\alpha = \frac{I_{\text{кат}}}{I_0} = \frac{1 - X}{(5 - X) \cdot 0.2} \quad (17)$$

Отсюда можно выразить полную конверсию X :

$$X = \frac{1 - \alpha}{1 - 0.2\alpha} \quad (18)$$

Поскольку доли парности присоединения водорода очень небольшие (порядка 0.1%), то можно считать, что полная конверсия равна конверсии по непарному пути присоединения водорода. Конверсия по парному пути присоединения рассчитывается как произведение доли парности на полную конверсию. Значения долей парности и конверсий для разных составов газовых смесей приведены в таблице 12 в дополнительных материалах.

Из конверсий были рассчитаны величины удельной каталитической активности (TOF) – скорости реакции, отнесённой к количеству активных центров катализатора:

$$TOF = \frac{v \cdot C \cdot X}{m \cdot \omega} \quad (19)$$

где скорость потока газовой смеси $v = 5.1$ мл/с, концентрация пропилена в исходной смеси $C = 8.18$ мкмоль/мл, масса навески катализатора $m = 0.030$ г, содержание платины на поверхности катализатора $\omega = 44.70$ мкмоль/г. Значения TOF для парного и непарного путей присоединения водорода приведены в таблице 12 в дополнительных материалах. Для определения порядка реакции по водороду были построены графики в координатах $\ln(\text{TOF}) - \ln(p(\text{H}_2))$ (см. рисунок 57). Экспериментальные точки были аппроксимированы линейной зависимостью, откуда были рассчитаны порядки реакции по водороду отдельно для парного и непарного путей присоединения H_2 , которые оказались равны 0.7 и 0.1 соответственно.

Таким образом, было обнаружено, что порядки по водороду для парного и непарного путей его присоединения существенно различаются. Вероятно, это связано с тем, что эти пути присоединения водорода реализуются на различных типах активных центров на поверхности катализатора. Также стоит отметить, что полученные нами результаты показывают, что повышение давления водорода приводит к повышению парности присоединения H_2 , что может быть использовано для оптимизации условий получения гиперполяризованного пропана с помощью гетерогенного гидрирования пропилена параводородом.

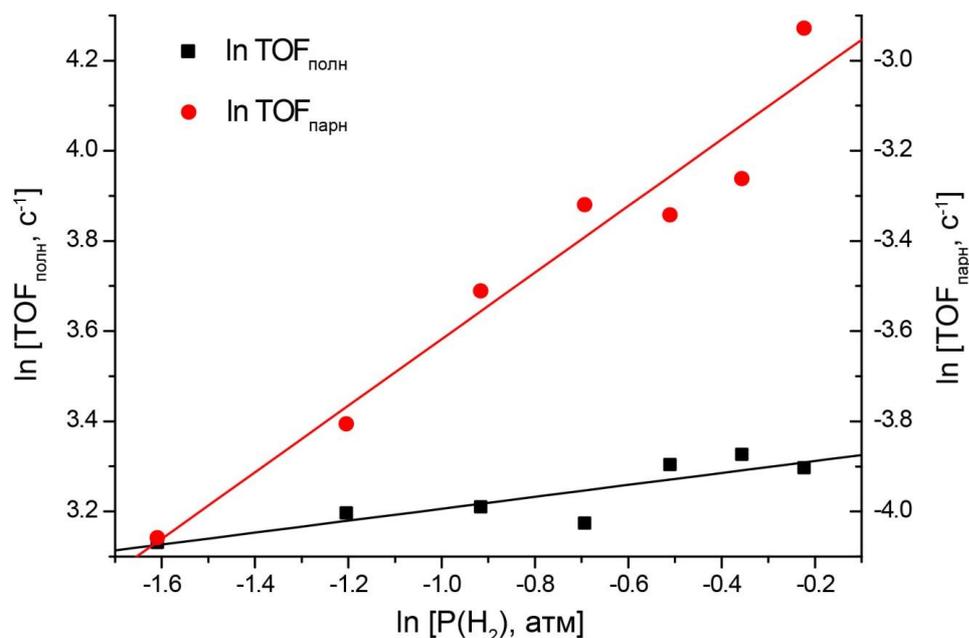


Рисунок 57. Зависимость $\ln(\text{TOF}) - \ln(p(\text{H}_2))$ для полного и парного присоединения водорода к пропилену на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2. Определение энергии активации реакции гидрирования пропина по парному и непарному пути присоединения водорода

Энергия активации является важным кинетическим параметром, который управляет температурной зависимостью скорости реакции. Для увеличения эффективности получения гиперполяризованных газов с помощью гидрирования параводородом необходимо повысить долю парности присоединения водорода, что в том числе можно сделать оптимизацией температуры проведения реакции. Нами было проведено изучение температурной зависимости реакции гидрирования пропина параводородом на палладиевых катализаторах, нанесённых на алюмосиликатное стекловолокно ($\text{Pd}/\text{Al-Si}$). Данные катализаторы обладают уникальными свойствами, такими как высокая термостабильность и механическая прочность [235]. Платиновые и палладиевые катализаторы, нанесённые на стекловолокно, могут быть успешно использованы в процессах глубокого окисления углеводородов, окисления SO_2 , окисления выхлопных газов, окислительного расщепления органических соединений и селективного гидрирования алкинов в алкены [235, 236]. Важно, что такие катализаторы проявляют значительную каталитическую активность при очень низком содержании активного металла (0.01–0.02%). Изучение данных катализаторов методами РФЭС и ПЭМ показало, что частицы металла размером 2–4 нм располагаются на внешней поверхности стекловолокон, в то время как в подповерхностном слое на глубине до нескольких десятков нанометров расположены высокодисперсные кластеры металла с размером частиц < 1 нм [235]. Такое строение позволяет

обеспечить высокую селективность данных катализаторов. Например, молекулы ацетилена способны проникать в подповерхностный слой стекловолнистых катализаторов, в то время как молекулы этилена не могут это делать [235]. За счёт этого данные катализаторы демонстрируют высокую селективность в гидрировании ацетилена в ацетилен-этиленовых смесях. В рамках выполненных в данной работе экспериментов важно, что стекловолнистые катализаторы содержат очень малое количество металла, за счёт чего выделяющееся в ходе реакции гидрирования тепло эффективно перераспределяется по носителю, что сводит к минимуму возможный перегрев катализатора.

Гидрирование пропина на стекловолнистых палладий-содержащих катализаторах проводилось при температурах от 350 до 175 °С с шагом в 25 °С при скорости потока газовой смеси 5.2 мл/с. В работе использовались две газовые смеси – с параводородом и с нормальным водородом (то есть статистической смесью орто- и параводорода в соотношении 3 : 1). Вначале были проведены эксперименты с нормальным водородом, в ходе которых были получены спектры ^1H ЯМР стационарных газовых смесей продуктов реакции (см. рисунок 58). Для учёта уменьшения интенсивности сигналов ЯМР углеводородов в результате быстрого влёта газа в спектрометр ЯМР предварительно были получены калибровочные зависимости интенсивности сигналов ЯМР пропина, пропилена и пропана в их смесях состава 1 : 9 с водородом в

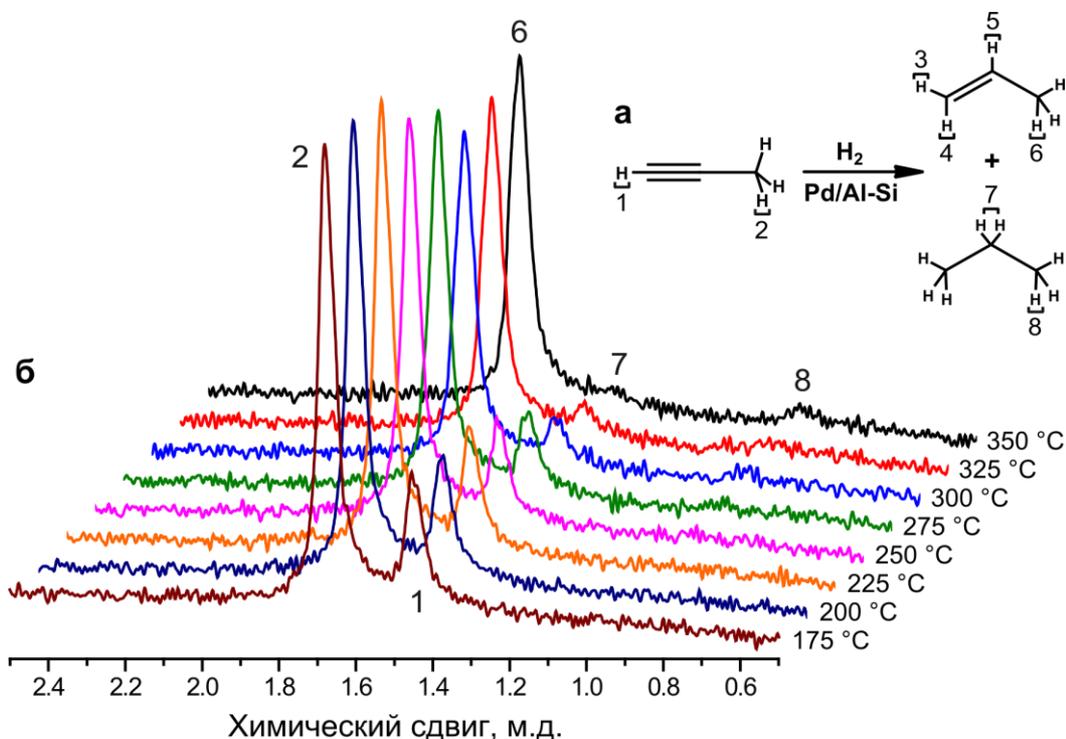


Рисунок 58. (а) Схема реакции гидрирования пропина. (б) Спектры ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования пропина нормальным водородом на катализаторе Pd/Al-Si при различных температурах (175–350 °С).

зависимости от скорости потока газа. Данные зависимости были аппроксимированы экспоненциальными функциями вида

$$I = a \cdot \exp\left(-\frac{U}{b}\right) + c \quad (20)$$

где I – интенсивность сигнала ЯМР, U – скорость потока газа, a , b , c – варьируемые параметры. Состав газовых смесей продуктов реакций был рассчитан по интегральным интенсивностям сигналов ЯМР с учётом их уменьшения в зависимости от скорости потока газа по вышеприведённой формуле. Выяснилось, что доля пропана не превышала 1.3%, что позволило исключить реакцию образования пропана из рассмотрения, тем самым значительно упростив задачу исследования кинетики гидрирования пропина на Pd/Al-Si. Рассчитанные значения степени превращения пропина приведены на рисунке 84 и в таблице 13 в дополнительных материалах.

Схему реакции гидрирования пропина можно записать как



где A – пропин, B – водород, C – пропилен. Реактор можно приближённо описать как реактор идеального вытеснения. Тогда кинетическое уравнение можно записать как

$$\int_{C_A^{in}}^{C_A^{out}} \frac{d(U \cdot C_A)}{r_A} = V \quad (22)$$

где U – скорость потока газа, C_A^{in} и C_A^{out} – концентрации пропина на входе и на выходе из реактора, r_A – скорость гидрирования пропина, V – объём катализатора [237]. Известно, что в реакции гидрирования пропина порядок реакции по H_2 обычно равен 1, а порядок по пропину близок к нулю [65]. Тогда можно предположить, что

$$r_A = -k_{полн} \cdot C_B \quad (23)$$

где $k_{полн}$ – константа скорости реакции. Поскольку реакция проводилась при постоянном давлении $P_0 = 1$ атм, концентрации газов можно выразить через степень превращения пропина X как

$$C_A = \frac{1 - X}{10 - X} \cdot \frac{P_0}{RT} \quad (24)$$

$$C_B = \frac{9 - X}{10 - X} \cdot \frac{P_0}{RT} \quad (25)$$

Поскольку число молекул в газовой фазе уменьшается в ходе реакции гидрирования пропина, то скорость газового потока также немного уменьшается после прохода газа через катализатор:

$$U = U_0 \frac{10 - X}{10} \quad (26)$$

где U_0 – скорость потока газа на входе в реактор. Подставляя все эти выражения в формулу (22), получим

$$V = \frac{U_0}{10k_{\text{полн}}} \int_0^{X_{\text{out}}} \frac{10 - X}{9 - X} dX = \frac{U_0}{10k_{\text{полн}}} \left(X_{\text{out}} + \ln \left(\frac{9}{9 - X_{\text{out}}} \right) \right) \quad (27)$$

где X_{out} – степень превращения пропина на выходе из реактора. Введём время контакта $\tau = V/U_0 = 27$ мс. Тогда

$$10k_{\text{полн}}\tau = X_{\text{out}} + \ln \left(\frac{9}{9 - X_{\text{out}}} \right) \quad (28)$$

Из формулы (28) были рассчитаны константы скорости для суммарной реакции гидрирования пропина по путям парного и непарного присоединения водорода (см. таблицу 13 в дополнительных материалах).

Далее были проведены эксперименты по гидрированию пропина параводородом в аналогичных условиях на том же образце катализатора. Из спектров ЯМР (см. рисунок 59) были определены интегральные интенсивности сигналов ALTADENA групп CH и CH₂ пропилена, из которых были вычтены интенсивности сигналов, зарегистрированных при гидрировании нормальным водородом. Полученные значения являются интенсивностями сигналов гиперполяризованного пропилена. Отсюда можно рассчитать доли парности

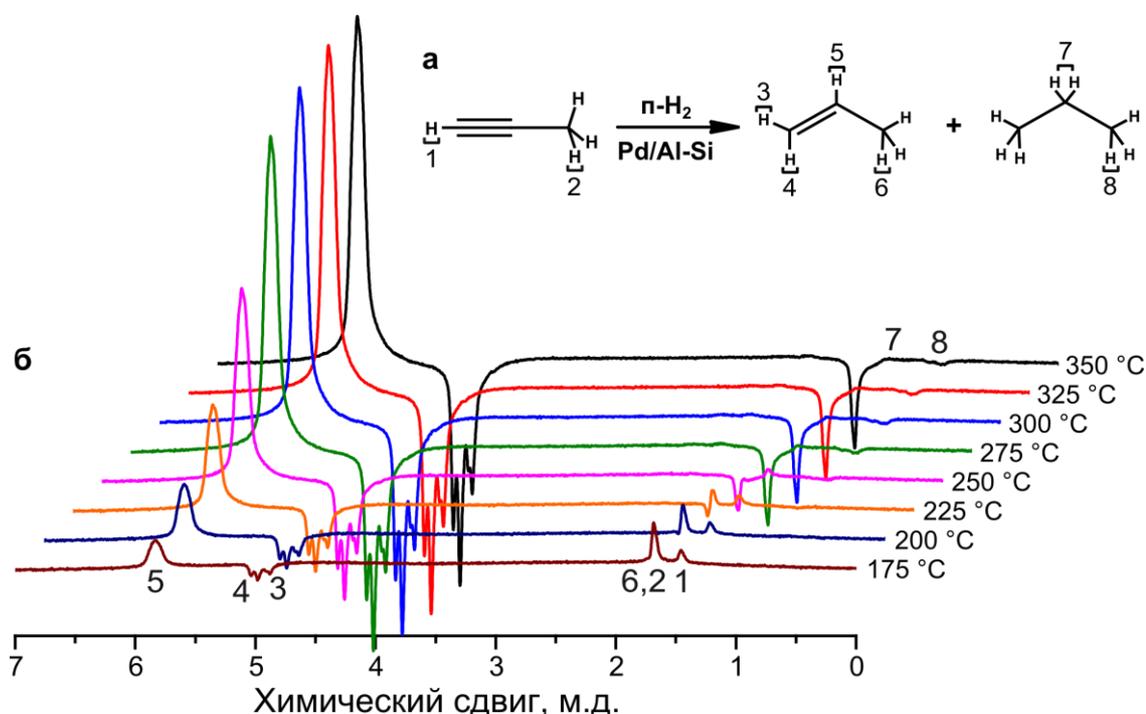


Рисунок 59. (а) Схема реакции гидрирования пропина параводородом. (б) Спектры ¹H ЯМР PASADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования пропина параводородом на катализаторе Pd/Al-Si при различных температурах (175–350 °C).

присоединения водорода по формуле

$$\varphi_{\text{парн}} = \frac{I_{\text{п}} - I_{\text{н}}}{\eta \cdot \frac{I_{\text{н}}}{N}} \quad (29)$$

где $I_{\text{п}}$ и $I_{\text{н}}$ – интенсивности сигналов пропилена в экспериментах с параводородом и нормальным водородом соответственно, η – теоретический коэффициент усиления сигнала ЯМР, равный 37210 для наших условий проведения экспериментов (эксперимент ALTADENA, доля $n\text{-H}_2$ в смеси с $o\text{-H}_2$ 92%, магнитное поле 7.1 Тл), N – число эквивалентных протонов, дающих вклад в соответствующий сигнал ЯМР термически поляризованного пропилена. Рассчитанные значения $\varphi_{\text{парн}}$ приведены в таблице 13 в дополнительных материалах. Стоит отметить, что эти значения являются оценкой снизу для доли парности, поскольку в расчётах не учитывалась потеря гиперполяризации из-за релаксации ядерных спинов к термическому равновесию. Влияние релаксации очевидно из-за различия в значениях долей парности, рассчитанных по сигналам групп СН и СН₂ пропилена. В случае группы СН доли парности были в 1.5–2 раза выше, что коррелирует с временами спин-решёточной релаксации (T_1) (540 мс для группы СН и 390 мс для группы СН₂ в смеси пропилена с водородом состава 1 : 9). Далее были рассчитаны константы скорости парного присоединения водорода

$$k_{\text{парн}} = \varphi_{\text{парн}} \cdot k_{\text{полн}} \quad (30)$$

Полученные значения $k_{\text{парн}}$ приведены в таблице 13 в дополнительных материалах. Стоит отметить, что данные значения являются заниженными из-за релаксационных эффектов.

С использованием полученных значений констант скоростей был построен график в координатах $\ln k$ от $1000/T$ (см. рисунок 60). Установлено, что полученные значения для констант скорости парного присоединения водорода хорошо аппроксимируются прямыми линиями при температурах 175–275 °С. Из аппроксимации можно получить значения энергии активации 59 ± 1 кДж/моль и 64 ± 2 кДж/моль для данных из интегралов групп СН и СН₂ соответственно. Однако при более высоких температурах (275–350 °С) константа скорости парного присоединения достигает максимума, несмотря на то, что полная константа скорости гидрирования пропина продолжает расти. Поэтому аппроксимацию зависимости полной константы скорости гидрирования пропина от температуры проводили только в низкотемпературной области 175–275 °С, откуда было получено значение энергии активации 69 ± 4 кДж/моль. Поскольку гидрирование пропина на Pd/Al-Si является преимущественно непарным, то можно считать, что данное значение энергии активации соответствует непарному присоединению водорода.

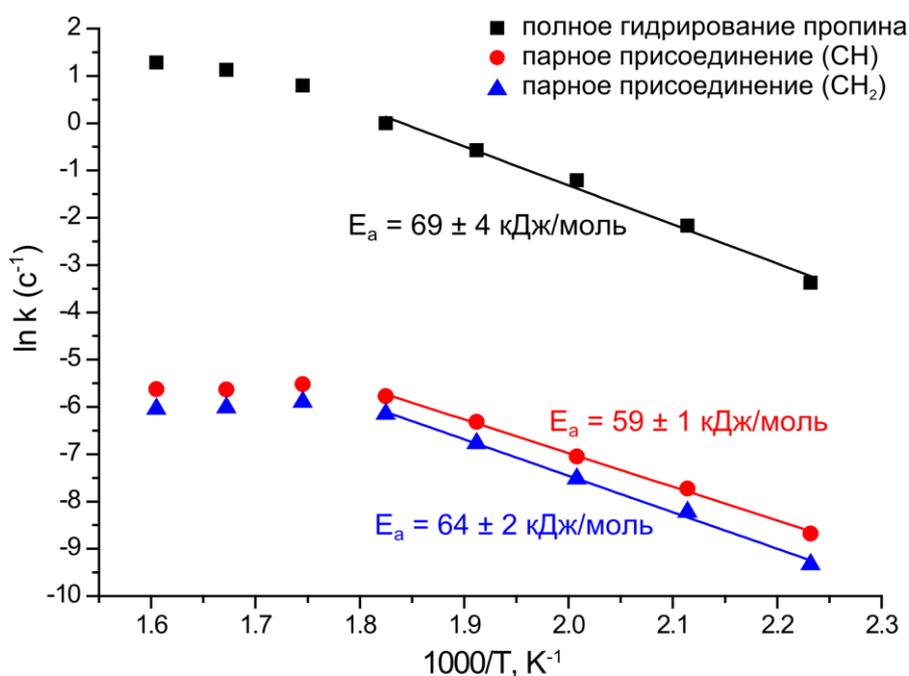


Рисунок 60. Зависимость констант скорости полного гидрирования пропина и парного присоединения водорода к пропину от температуры в координатах $\ln k$ от $1000/T$.

Таким образом, можно сделать вывод, что при температурах 175–275 °С энергии активации парного и непарного присоединения водорода к пропину на катализаторах Pd/Al-Si имеют близкие значения (~60–70 кДж/моль). Данные величины согласуются с литературными данными для гидрирования пропина на нанесённых палладиевых катализаторах (69 кДж/моль для Pd/пемза [65, 238], 59 кДж/моль для Pd/C [239]). Близость значений энергий активации для парного и непарного присоединения водорода может указывать на схожесть структуры соответствующих активных центров. Различный вид температурной зависимости для этих процессов в области 275–350 °С можно объяснить снижением доли парности присоединения водорода при этих температурах. Причиной этого может быть ослабление адсорбции пропина на поверхности катализатора при повышенных температурах, а также ускорение обратимых процессов адсорбции-десорбции пропина. Известно, что при гидрировании пропина поверхность катализатора преимущественно занята адсорбированным пропином, поскольку он адсорбируется прочнее, чем H₂ [65]. Таким образом, парное присоединение водорода может происходить на локализованных активных центрах, ограниченных адсорбированными молекулами пропина. При более высоких температурах степень заполнения поверхности пропином должна уменьшаться, что может приводить к облегчению миграции атомов H по поверхности и, как следствие, к снижению доли парности присоединения водорода. Другое возможное объяснение связано с тем, что при температурах 275–350 °С степень превращения пропина повышается от 25% до 88%, что приводит к небольшому снижению скорости потока

газа в соответствии с формулой (26). Это означает, что время пролёта гиперполяризованного газа от реактора до спектрометра ЯМР повышается при более высоких температурах, что приводит к большему занижению наблюдаемых значений парности присоединения водорода из-за релаксационных эффектов. Тем не менее, из-за большого разбавления пропина водородом маловероятно, что эта причина может полностью объяснить наблюдаемые результаты.

3. Исследование парного пути присоединения водорода на новых гетерогенных каталитических системах

3.1. Парное присоединение молекулярного водорода на одноатомных золотосодержащих катализаторах

Одноцентровые гетерогенные катализаторы являются перспективными каталитическими системами для ряда важных каталитических процессов, в том числе и реакций гидрирования [240–243]. Преимуществом таких катализаторов зачастую является объединение свойств гомогенных и гетерогенных катализаторов, таких как высокая селективность и лёгкость отделения катализатора от продукта реакции. Одноцентровые гетерогенные катализаторы являются крайне перспективными системами для получения ИППЯ, поскольку можно ожидать, что на изолированном низкоразмерном активном центре будет наблюдаться высокая парность присоединения водорода. Нами было проведено исследование возможности получения ИППЯ при гидрировании 1,3-бутадиена и 1-бутена на катализаторе Au/MWCNT, представляющем собой изолированные атомы и малые кластеры золота на многостенных углеродных нанотрубках.

При гидрировании 1,3-бутадиена параводородом на катализаторе Au/MWCNT эффекты ИППЯ наблюдались для всех продуктов реакции (1-бутена, 2-бутена и бутана) (см. рисунок 61в). При этом в гидрировании 1,3-бутадиена на том же катализаторе нормальным водородом единственным детектируемым продуктом реакции был 2-бутен (см. рисунок 61б; степень превращения 1,3-бутадиена ~0.5%). Из этих спектров была рассчитана парность присоединения водорода как отношение наблюдаемого коэффициента усиления сигнала ЯМР (ε) к максимальному теоретически возможному (η). Определение η проводилось с учётом частичного взаимоуничтожения абсорбционной и эмиссионной части сигналов PASADENA, зависящего от ширины линий в спектре ЯМР. В результате были получены значения η , приведённые в таблице 14 в дополнительных материалах. Доля парности присоединения водорода в случае образования 2-бутена оказалась равной 2%. Для 1-бутена и бутана точное определение коэффициента усиления сигнала ЯМР и доли парности не представляется возможным, так как сигналы этих соединений не удалось детектировать в экспериментах с

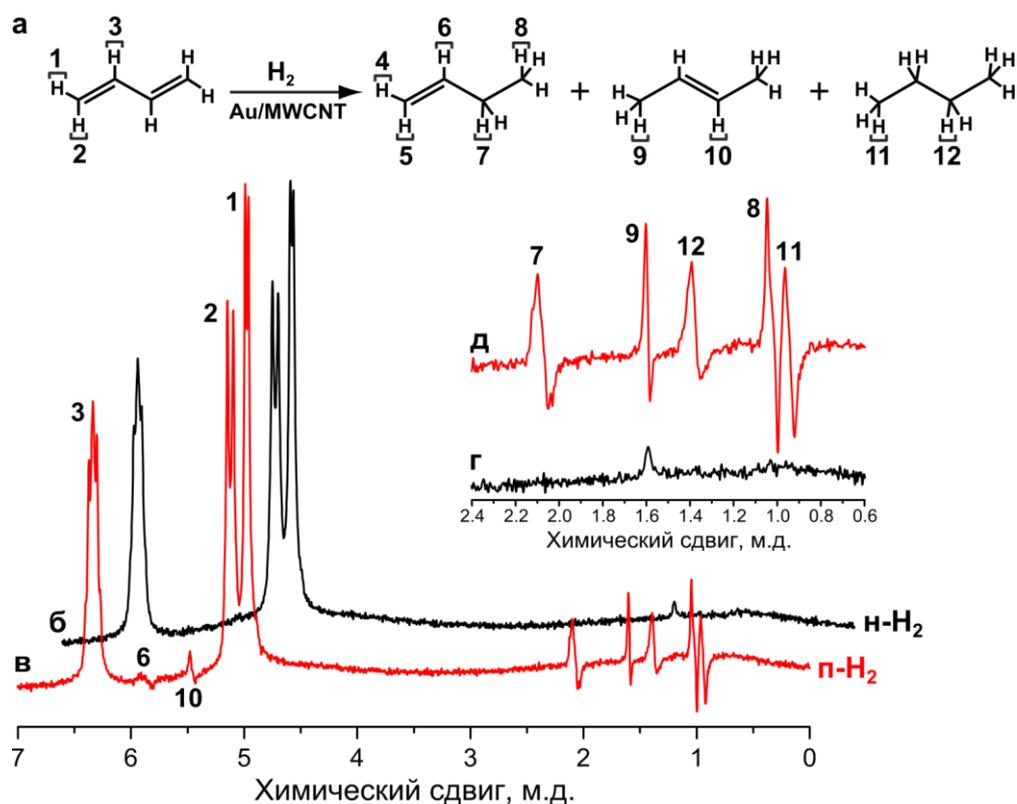


Рисунок 61. (а) Схема реакции гидрирования 1,3-бутадиена. (б–в) Спектры ^1H ЯМР PASADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования 1,3-бутадиена (б) нормальным водородом и (в) параводородом на катализаторе Au/MWCNT при 130 °С. (г–д) Области тех же спектров в интервале химических сдвигов 0.6–2.4 м.д.

нормальным водородом. Тем не менее, можно провести оценку снизу этих значений, если принять, что интенсивность сигналов термически поляризованных 1-бутена и бутана не превышает уровня шума в спектре ЯМР. Используя такой подход, было найдено, что доля парности присоединения водорода составляет не менее 6% в случае образования 1-бутена и не менее 11% в случае образования бутана. Реальные доли парности присоединения водорода могут быть ещё выше, так как (i) в качестве оценки термически поляризованного сигнала использовался уровень шума и (ii) не проводился учёт потерь поляризации из-за релаксационных эффектов. Важно, что полученные значения парности присоединения водорода существенно превышают значения, обычно наблюдаемые в реакциях гидрирования на нанесённых металлических катализаторах (0.3–1.2% в той же реакции гидрирования 1,3-бутадиена [7]). Таким образом, можно сделать вывод, что создание изолированных активных центров является перспективным подходом для получения катализаторов, обеспечивающих высокую долю парности присоединения водорода.

Также были проведены аналогичные эксперименты по гидрированию 1-бутена на катализаторе Au/MWCNT (см. рисунок 62). В этом случае единственным достоверно

наблюдаемым продуктом реакции был 1-бутен, при этом его сигналы ЯМР можно было детектировать только при использовании параводорода. Оценка доли парного присоединения водорода к 1-бутину с использованием отношения сигнал/шум показала, что она составляет не менее 2%.

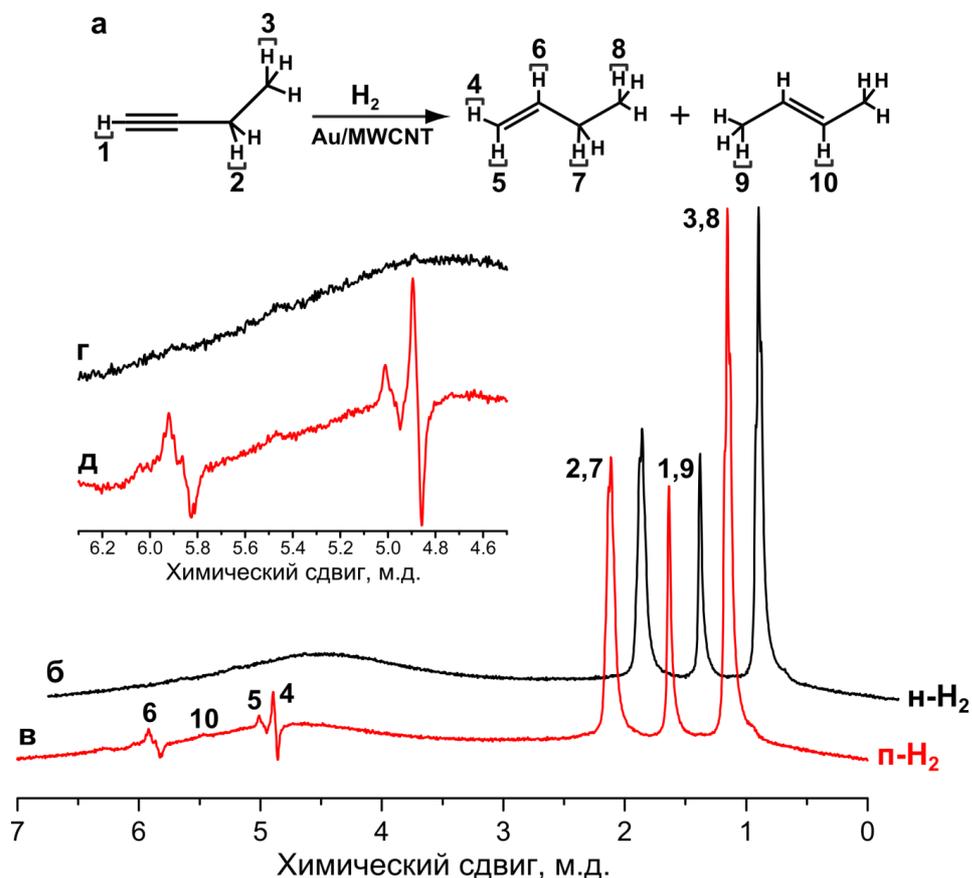


Рисунок 62. (а) Схема реакции гидрирования 1-бутина. (б–в) Спектры ¹Н ЯМР PASADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования 1-бутина (б) нормальным водородом и (в) параводородом на катализаторе Au/MWCNT при 130 °С. (г–д) Области тех же спектров в интервале химических сдвигов 4.5–6.3 м.д.

3.2. Селективное гидрирование алкинов на медных катализаторах

Селективное гидрирование алкинов является важной реакцией как для промышленности, так и в тонком органическом синтезе [57, 244]. Как правило, для этих целей используются палладиевые катализаторы, например, катализатор Линдлара. Перспективной альтернативой палладиевым катализаторам являются более дешёвые медьсодержащие катализаторы [245–247]. Недавно было показано, что модифицирование поверхности катализаторов Cu/SiO₂₋₇₀₀ (SiO₂₋₇₀₀ – частично дегидроксилированный при 700 °С оксид кремния) фосфорсодержащими лигандами позволяет получить хемо- и стереоселективные катализаторы для жидкофазного гидрирования

алкинов [199]. В данной работе такие катализаторы были исследованы в газофазном гидрировании 1-бутина и 2-бутина параводородом.

Катализатор Cu/SiO₂₋₇₀₀ при температурах ниже 300 °С был неактивен, но при температурах 350–550 °С продемонстрировал значительную активность в гидрировании 1-бутина параводородом (конверсия 37–81% в зависимости от скорости потока газа и температуры, см. таблицу 1). Катализатор также показал высокую селективность по отношению к 1-бутену ($\geq 97\%$). При этом эффекты ИППЯ наблюдались не только для винильных протонов 1-бутена, но и для протонов этильной группы (см. рисунок 63б), что связано со спонтанным переносом поляризации в Земном магнитном поле [248]. Коэффициенты усиления сигнала составили 25–90 раз для протона группы СН и 13–60 раз для протона группы СН₂ 1-бутена, что соответствует долям парности присоединения водорода не менее 0.2–0.6% и 0.1–0.4% (см. таблицу 1). Такие значения являются типичными для реакций гидрирования на нанесённых металлических катализаторах [7]. Стоит отметить, что это оценка снизу для возможных значений парности, поскольку они получены без учёта потерь поляризации из-за релаксационных эффектов и неполной адиабатичности перемещения газа из Земного магнитного поля в поле спектрометра ЯМР (7.1 Тл) [14]. Различие в значениях, рассчитанных по сигналам групп СН и СН₂ 1-бутена, связано с различной скоростью релаксации гиперполяризации этих протонов.

Таблица 1. Результаты, полученные в гидрировании 1-бутина параводородом на Cu/SiO₂₋₇₀₀: степени превращения 1-бутина (X), селективности к различным продуктам реакции (S), коэффициенты усиления сигнала ЯМР (ε) и доли парности присоединения водорода ($\varphi_{\text{парн}}$). Различие в значениях, рассчитанных по сигналам групп СН и СН₂ 1-бутена, связано с различной скоростью релаксации гиперполяризации этих протонов.

Температура, °С	Скорость потока газа, мл/с	X , %	$S_{1\text{-бутен}}$, %	$S_{2\text{-бутен}}$, %	$S_{\text{бутан}}$, %	ε		$\varphi_{\text{парн}}$, %	
						СН	СН ₂	СН	СН ₂
350	3.8	81	98.5	1.1	0.4	25	13	0.18	0.09
350	5.1	70	98	1.5	0.6	35	29	0.25	0.21
350	6.5	37	100	0	0	88	59	0.63	0.43
450	3.8	71	99	0.8	0.1	42	42	0.31	0.31
450	5.1	62	99	0.6	0.3	67	41	0.48	0.30
450	6.5	55	97	2.0	0.9	79	49	0.57	0.35

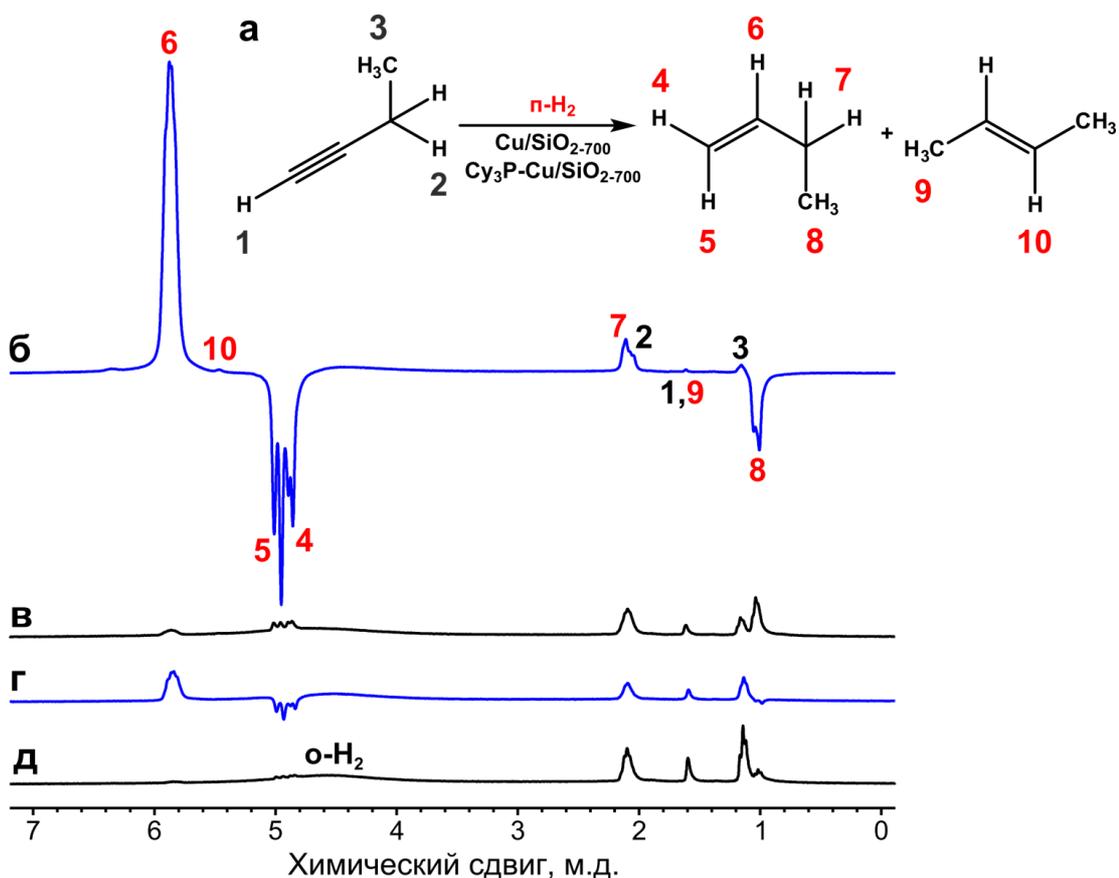


Рисунок 63. (а) Схема реакции гидрирования 1-бутина. (б–в) Спектры ^1H ЯМР ALTADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования 1-бутина параводородом при $450\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторе Cu/SiO_{2-700} (б) в потоке газа и (в) после его остановки и релаксации ядерных спинов к термическому равновесию. (г–д) Спектры ^1H ЯМР ALTADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования 1-бутина параводородом при $450\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторе $\text{Cu}_3\text{P-Cu/SiO}_{2-700}$ (г) в потоке газа и (д) после его остановки и релаксации ядерных спинов к термическому равновесию.

Для проверки стабильности работы катализатора Cu/SiO_{2-700} реактор был охлаждён до комнатной температуры в атмосфере водорода и вновь испытан в гидрировании 1-бутина через ~ 4.5 часа. Выяснилось, что активность катализатора значительно уменьшается (степень превращения 1-бутина упала с 81% до 13% в тех же условиях, см. таблицу 15 в дополнительных материалах). Однако при этом усиление сигнала ЯМР и соответственно парность присоединения водорода возрастают в 4–5 раз. Таким образом, катализатор стал менее активным, но более селективным в парном присоединении водорода.

Далее было проведено гидрирование 1-бутина параводородом на катализаторе $\text{Cu}_3\text{P-Cu/SiO}_{2-700}$ (см. рисунок 63г–д). Аналогично Cu/SiO_{2-700} , модифицированный трициклогексилфосфином катализатор проявлял активность только при температурах выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ (см. таблицу 2). $\text{Cu}_3\text{P-Cu/SiO}_{2-700}$ оказался менее активным, чем немодифицированный

Таблица 2. Результаты, полученные в гидрировании 1-бутина параводородом на $\text{Cu}_3\text{P-Cu/SiO}_2$ -700: степени превращения 1-бутина (X), коэффициенты усиления сигнала ЯМР (ε) и доли парности присоединения водорода ($\varphi_{\text{парн}}$). Различие в значениях, рассчитанных по сигналам групп CH и CH_2 1-бутена, связано с различной скоростью релаксации гиперполяризации этих протонов. Селективность к 1-бутену была равна 100% во всех экспериментах.

Температура, °C	Скорость потока газа, мл/с	X , %	ε		$\varphi_{\text{парн}}$, %	
			CH	CH ₂	CH	CH ₂
250	6.5	$\leq 2.8^a$	89 ^a	68 ^a	0.64 ^a	0.49 ^a
350	3.8	6.9	69	38	0.50	0.27
350	5.1	4.3	200	105	1.4	0.76
350	6.5	$\leq 1.7^a$	370 ^a	280 ^a	2.7 ^a	2.0 ^a
450	3.8	11	23	12	0.17	0.09
450	5.1	10	33	19	0.24	0.14
450	6.5	8.5	61	45	0.44	0.32

^aСигналы термически поляризованного 1-бутена были ниже уровня шума. Поэтому конверсии, коэффициенты усиления сигнала и проценты парности были оценены по отношению сигнал/шум.

катализатор (конверсия <10%). Однако при его использовании усиление сигнала ЯМР 1-бутена было примерно в 3–6 раз выше, чем в случае Cu/SiO_2 -700. Это означает, что модификация катализатора трициклогексилфосфином приводит к существенному увеличению доли парности присоединения водорода. Максимальное наблюдаемое значение коэффициента усиления сигнала ЯМР составило 370, что соответствует доле парности присоединения водорода не менее 2.7%. Важно, что эти значения являются оценкой снизу, поскольку сигналы ЯМР термически поляризованного 1-бутена в этом случае не удалось детектировать в спектрах ^1H ЯМР, из-за чего оценка количества термически поляризованного 1-бутена проводилась с использованием отношения сигнал/шум. Кроме того, эти значения получены без учёта потерь гиперполяризации из-за релаксационных эффектов и неполной адиабатичности перемещения газа из Земного магнитного поля в поле спектрометра ЯМР.

Для получения дополнительной информации о механизме гидрирования 1-бутина на медьсодержащих катализаторах было проведено гидрирование 1-бутена параводородом. Немодифицированный катализатор в первый момент времени проявлял существенную

активность в изомеризации 1-бутена в 2-бутен и в его гидрировании в бутан даже при температуре 150 °С (см. таблицу 16 в дополнительных материалах). Однако через ~2–4 минуты его активность значительно упала. При более высоких температурах (250–450 °С) катализатор работал стабильно, при этом он проявлял большую активность в изомеризации, чем в гидрировании. В целом такое поведение характерно для реакций гидрирования алкинов, когда в присутствии большого количества алкина катализатор работает достаточно селективно, а при повышении степени превращения алкина начинается процесс гидрирования алкена в алкан [199, 249]. Важно, что в гидрировании 1-бутена на $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$ эффекты ИППЯ не наблюдались (см. рисунок 64), в отличие от гидрирования 1-бутена. Это означает, что механизмы гидрирования алкинов и алкенов на медных катализаторах отличаются. Стоит отметить, что катализатор $\text{Cu}_3\text{P}-\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$ оказался полностью неактивным как в гидрировании, так и в изомеризации 1-бутена при температурах от 150 до 550 °С. Таким образом, модификация катализатора $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$ трициклогексилфосфином действительно позволяет получить высокоселективный катализатор гидрирования алкинов.

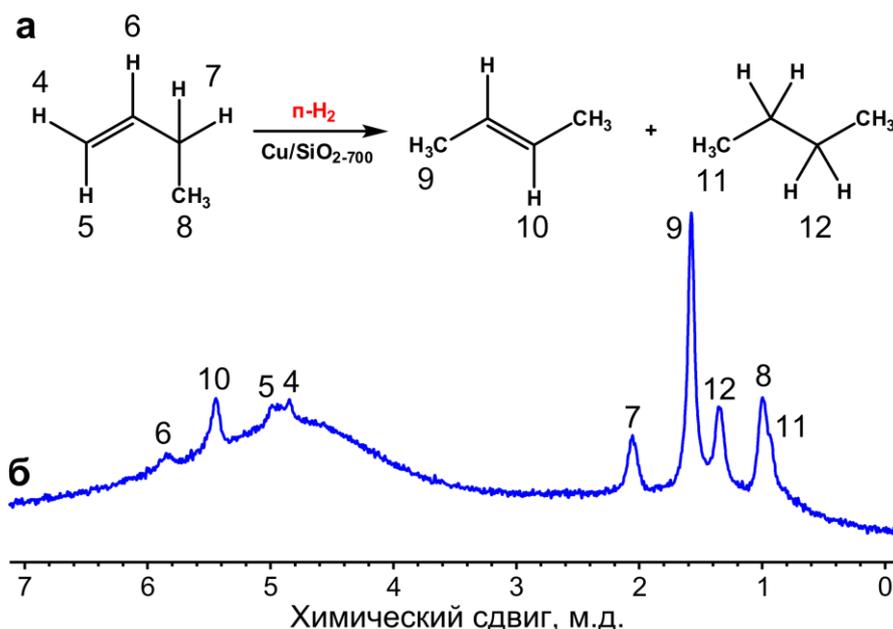


Рисунок 64. (а) Схема реакции гидрирования 1-бутена. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный в ходе гидрирования 1-бутена параводородом при 300 °С на катализаторе $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$ в потоке газа (5.1 мл/с).

Далее медьсодержащие катализаторы были исследованы в гидрировании интернального алкина 2-бутина параводородом. При использовании катализатора $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$ было обнаружено образование 2-бутена и бутана при температурах 250–350 °С (см. таблицу 17 в дополнительных материалах), при этом эффекты ИППЯ не наблюдались. Похожие результаты были получены для катализатора $\text{Cu}_3\text{P}-\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$ при 250 °С (см. таблицу 18 в дополнительных материалах).

Модифицированный катализатор оказался более селективным к образованию 2-бутена, при этом образование бутана не наблюдалось. При 300 °С катализатор вначале был активен, однако затем подвергался быстрой деактивации. Эффекты ИППЯ, если и наблюдались, то имели очень низкую интенсивность (см. рисунок 65г). При этом в аналогичных экспериментах с катализаторами Pd/TiO₂ и Rh/TiO₂ эффекты ALTADENA наблюдались (см. рисунок 65б–в).

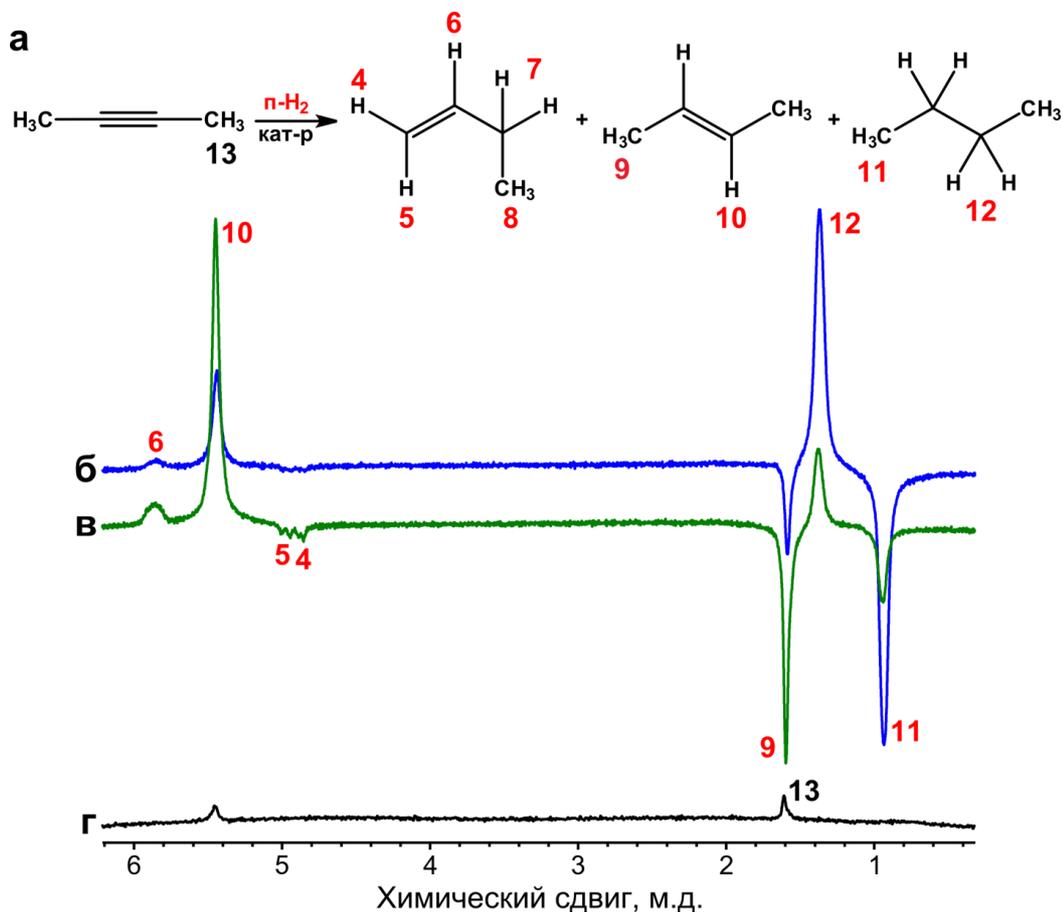


Рисунок 65. (а) Схема реакции гидрирования 2-бутина. (б–г) Спектры ¹Н ЯМР ALTADENA, зарегистрированные в ходе гидрирования 2-бутина параводородом (б) на катализаторе Pd/TiO₂, (в) на катализаторе Rh/TiO₂, (г) на катализаторе Cu₃P–Cu/SiO₂₋₇₀₀.

Таким образом, модифицирование катализатора Cu/SiO₂₋₇₀₀ трициклогексилфосфином приводит к значительному повышению селективности катализатора к образованию алкенов в гидрировании алкинов. Более того, интенсивность эффектов ИППЯ в этом случае также повышается, что указывает на увеличение доли парности присоединения водорода. Возможной причиной наблюдаемых результатов является селективное связывание лиганда PCu₃ с более активными, но менее селективными активными центрами катализатора. Возрастание доли парности присоединения водорода можно объяснить затруднением миграции адсорбированных атомов Н из-за наличия на поверхности лигандов PCu₃, что увеличивает вероятность присоединения к алкину двух атомов из одной молекулы водорода.

4. Парное присоединение водорода на гетерогенных катализаторах для получения гиперполяризованных биомолекул

4.1. Получение гиперполяризованного этанола

Как уже было описано выше в разделе 3.2 главы 1, в 2015 году Рейнери и др. предложили интересный подход по получению ^{13}C -гиперполяризованных карбоновых кислот с помощью метода ИППЯ [149]. Данный подход основан на гомогенном гидрировании параводородом ненасыщенного сложного эфира (винилацетата, пропаргилацетата или пропаргилпирувата) в органическом растворителе (смеси $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$) с последующим переносом гиперполяризации с протонов на ядра ^{13}C карбоксильной группы с помощью магнитного экрана. Далее сложноэфирную группу гидролизовали добавлением водного раствора щёлочи, что позволяло получить раствор гиперполяризованного по ядрам ^{13}C карбоксилата (ацетата или пирувата) натрия. Также было показано, что гиперполяризованный пируват можно отделить от гомогенного катализатора экстракцией. Однако сомнительно, что экстракция позволит полностью избежать присутствия органических растворителей (особенно метанола) в водной фазе.

В связи с описанными выше недостатками, интересно реализовать похожий подход по получению гиперполяризованных биомолекул, используя парное присоединение параводорода на гетерогенных катализаторах. Вначале нами было проведено жидкофазное гидрирование винилацетата параводородом в водной фазе. Для этого смесь паров винилацетата и параводорода барботировали через дейтерированную воду, находящуюся в ампуле ЯМР с катализатором Rh/TiO_2 . Эффекты ИППЯ наблюдались для протонов групп CH_2 и CH_3 этилацетата (см. рисунок 6б). Однако эффективность такого подхода оказалась невысокой из-за крайне низкой активности катализатора в жидкофазном гидрировании в воде (так, в спектре ЯМР, зарегистрированном после релаксации гиперполяризации, сигналы продукта реакции этилацетата не удалось детектировать).

Большей эффективности можно было бы достичь при проведении газофазного гидрирования винилацетата. Для получения растворов гиперполяризованных биомолекул с помощью газофазного гетерогенного гидрирования была предложена схема проведения экспериментов, представленная на рисунке 67б. По этой схеме вначале параводород барботируется через жидкий винилацетат, в результате чего винилацетат частично переходит в газовую фазу. Далее газовая смесь параводорода и винилацетата по тефлоновым капиллярам подаётся в ампулу ЯМР. Гетерогенный катализатор Rh/TiO_2 помещается между двумя кусочками стеклоткани в тефлоновый капилляр, находящийся в середине ампулы ЯМР немного

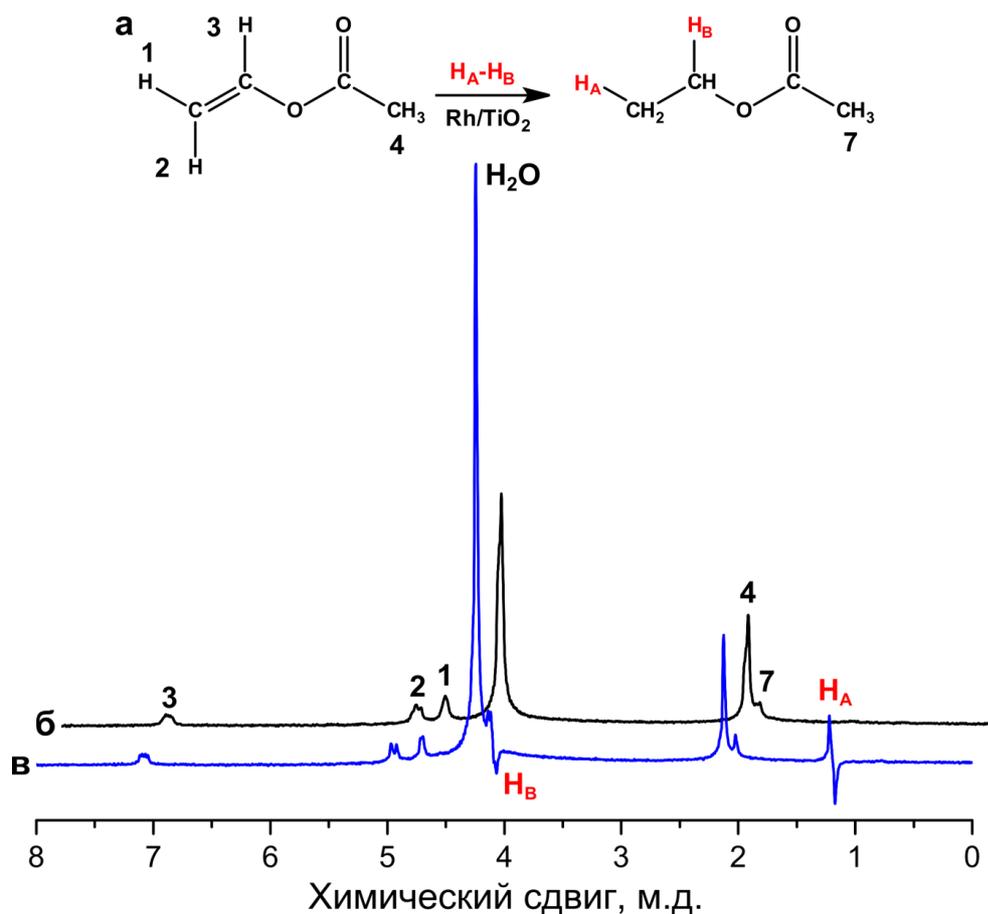


Рисунок 66. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования винилацетата параводородом в D_2O на катализаторе Rh/TiO_2 при давлении 1 атм (в) сразу же после остановки потока газа и (б) после релаксации гиперполяризации. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы Н из молекулы параводорода.

выше чувствительной зоны датчика ЯМР для минимизации потерь гиперполяризации из-за релаксации. При прохождении газовой смеси через слой катализатора протекает реакция гидрирования винилацетата. Образующийся в результате этилацетат далее поступает в нижнюю часть ампулы ЯМР, где находится раствор NaOD в D_2O , обеспечивающий гидролиз этилацетата до этанола и ацетата.

Вначале была проверена эффективность гетерогенного гидрирования винилацетата параводородом в соответствии с описанной выше схемой проведения экспериментов. Для этого была исключена стадия гидролиза, и продукты реакции гидрирования детектировались в газовой фазе. Эксперименты подтвердили эффективность газофазного гидрирования: в спектрах ^1H ЯМР наблюдались антифазные сигналы с коэффициентами усиления 15 и 20 раз для протонов групп CH_3 и CH_2 соответственно (см. рисунок 68). При этом сигналы ЯМР

реагента не удалось детектировать, что говорит о том, что степень превращения винилацетата составляет не менее 95% (установлено по отношению сигнал/шум).

Далее была проверена возможность растворения гиперполяризованного газообразного этилацетата в воде с сохранением гиперполяризации. Принципиальная возможность растворения гиперполяризованного газа с сохранением поляризации была показана ранее на примере растворения бутана в ацетоне- d_6 и метилпропилового эфира в воде [164]. В случае этилацетата использовалась описанная выше (и представленная на рисунке 67) схема проведения экспериментов, за исключением того, что в ампуле ЯМР находилась чистая дейтерированная вода, а не раствор NaOH в D_2O . Выяснилось, что часть гиперполяризации сохраняется при растворении этилацетата в воде (см. рисунок 69).

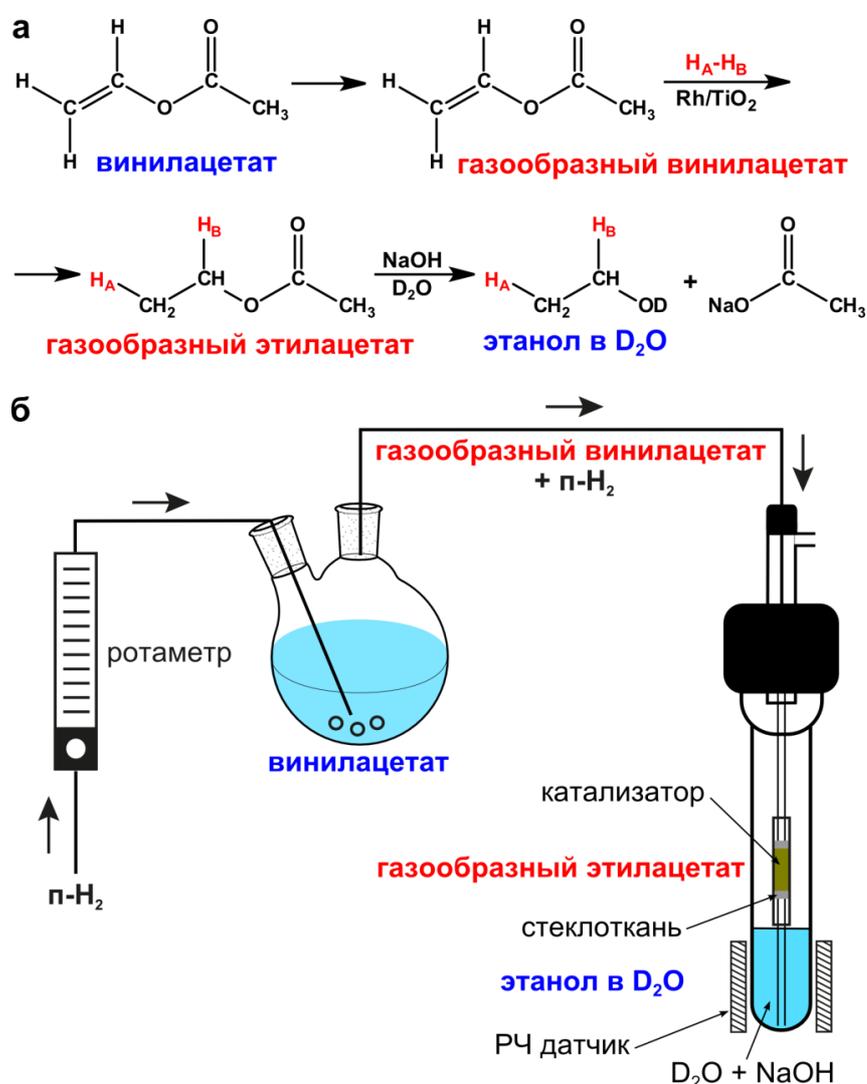


Рисунок 67. (а) Схема протекающих процессов: перевод винилацетата в газовую фазу, гидрирование и гидролиз в водном растворе щёлочи. (б) Схема проведения экспериментов по газофазному гидрированию винилацетата с последующим гидролизом продукта реакции.

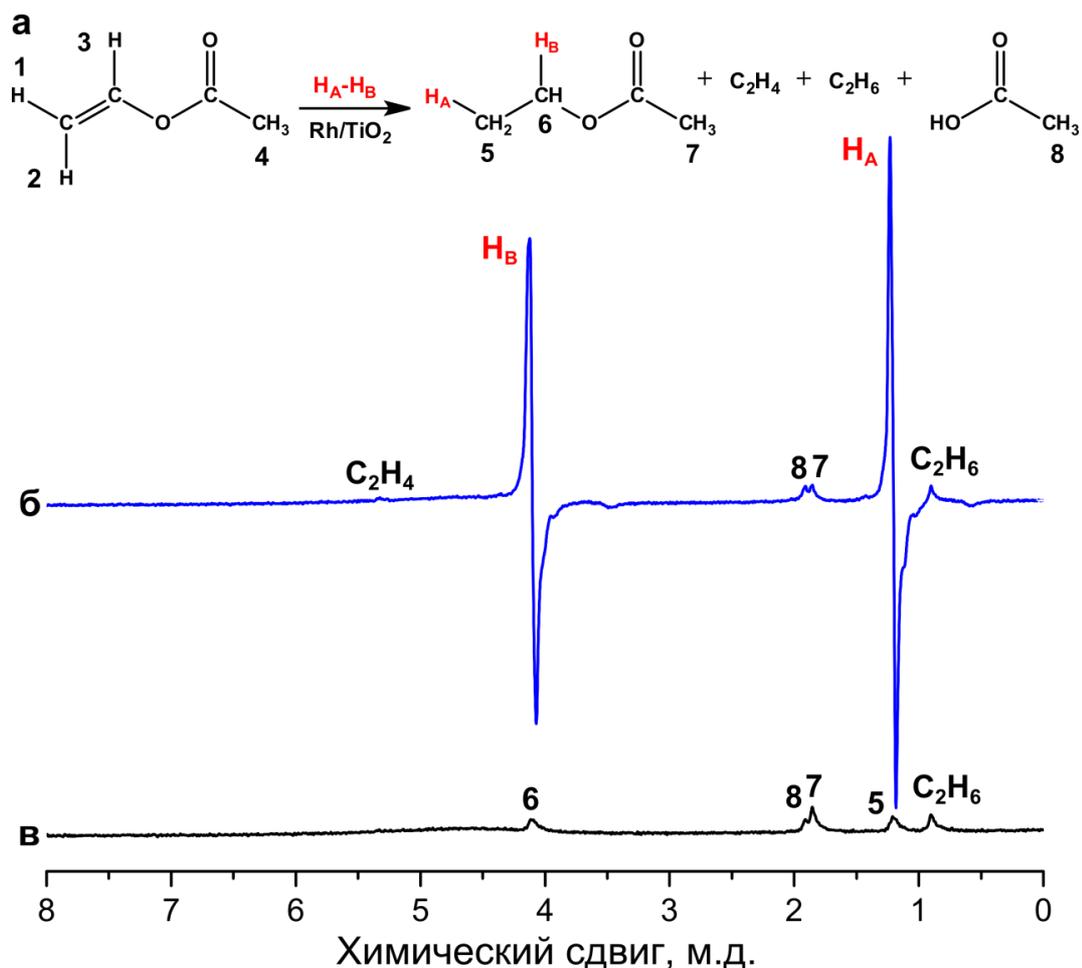


Рисунок 68. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ^1H ЯМР, зарегистрированные в ходе газофазного гидрирования винилацетата параводородом на катализаторе Rh/TiO_2 (б) в потоке газа и (в) сразу же после его остановки. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

Далее была полностью реализована предложенная схема с газофазным получением гиперполяризованного этилацетата и его гидролизом при растворении в водном растворе щёлочи. В этом случае гиперполяризованный этилацетат растворяли в 1 М раствор NaOH в D_2O . Предложенный подход оказался успешным, поскольку были зарегистрированы сигналы PASADENA гиперполяризованного этанола (см. рисунок 70). Стоит отметить, что это является первым примером получения гиперполяризованного этанола с помощью гетерогенного гидрирования параводородом. Важно, что в спектре ЯМР, зарегистрированном после гидролиза, отсутствовали сигналы этилацетата и винилацетата, что говорит о том, что реакция гидролиза идёт количественно. Также это было подтверждено дополнительными экспериментами по гидролизу винилацетата, который осуществляли по аналогичной схеме, за исключением того, что гетерогенный катализатор был убран из капилляра внутри ампулы ЯМР. В этом

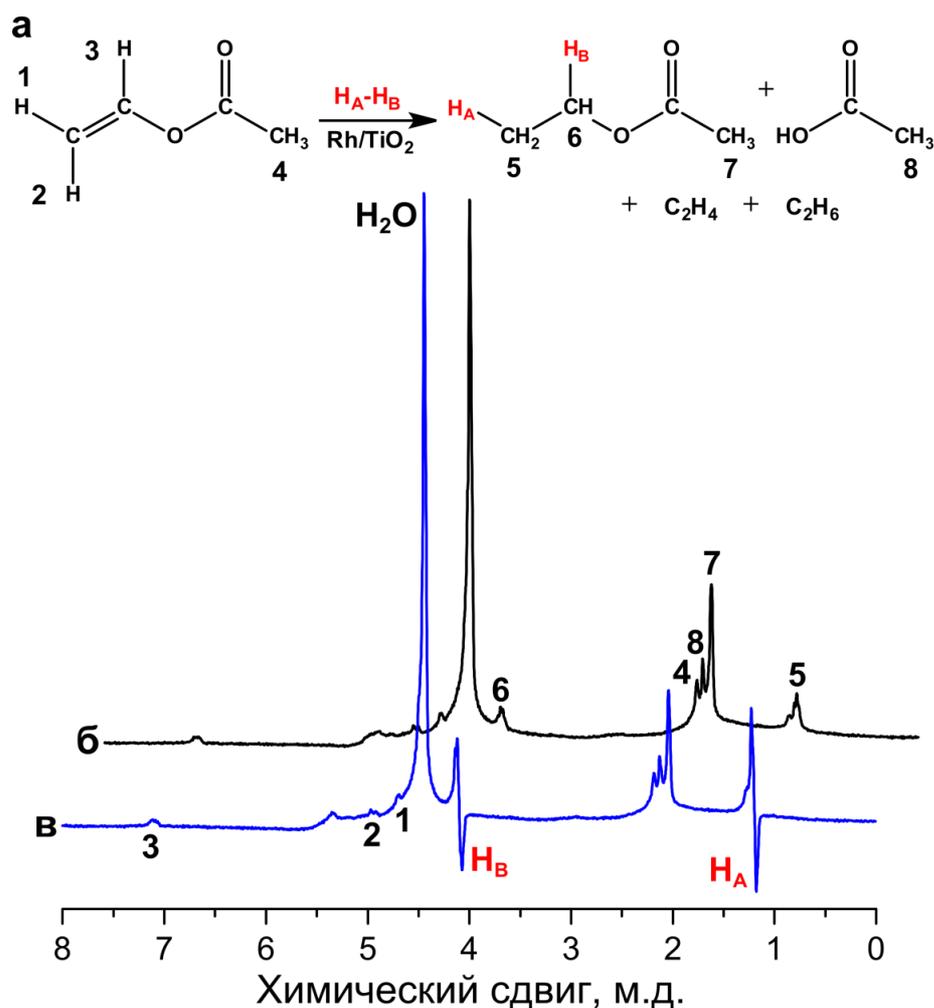


Рисунок 69. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ¹H ЯМР, зарегистрированные в ходе газофазного гидрирования винилацетата параводородом на катализаторе Rh/TiO₂ с последующим растворением продуктов реакции в D₂O (в) сразу же после остановки потока газа и (б) после релаксации гиперполяризации. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

случае в спектре ¹H ЯМР присутствовали только два сигнала от протонов группы CH₃ ацетат-иона и от остаточных протонов воды (см. рисунок 71), что говорит о количественном протекании гидролиза. Отсутствие сигналов второго продукта гидролиза ацетальдегида вероятно связано с его олигомеризацией в щелочной среде по механизму альдольно-кетоновой конденсации, что подтверждается постепенным изменением окраски раствора до жёлтой и дальнейшим выпадением оранжевого осадка (вероятно, олигомера с большим количеством сопряжённых связей C=C и C=O) (см. рисунок 71в). Стоит отметить, что при гидролизе этилацетата образование осадка не наблюдалось.

Таким образом, представленный подход, основанный на парном присоединении параводорода к винилацетату на гетерогенных катализаторах с последующим гидролизом

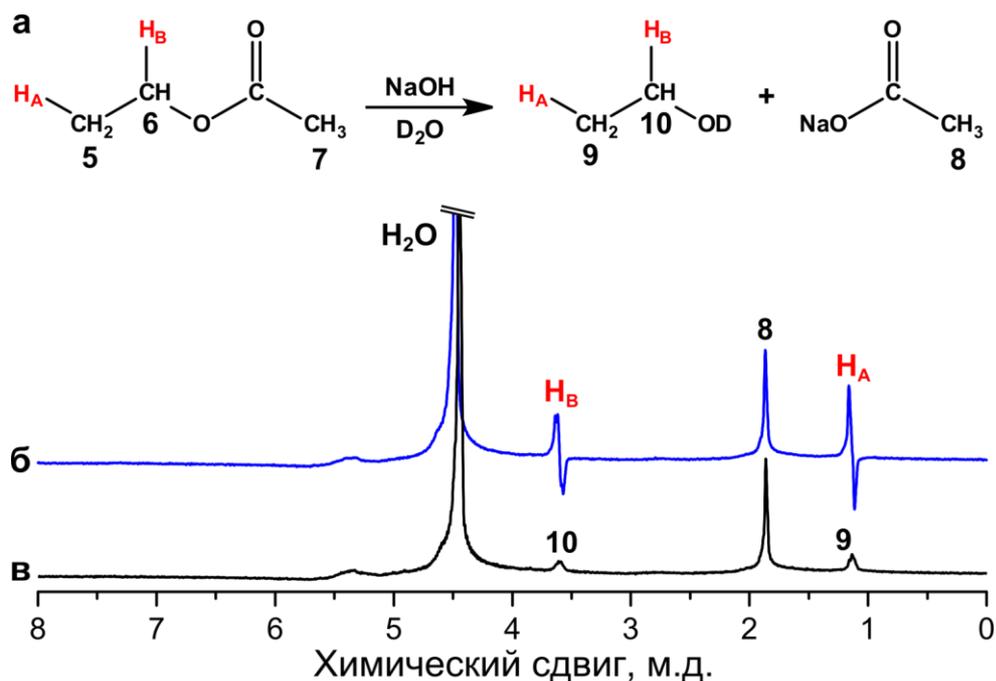


Рисунок 70. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ¹H ЯМР, зарегистрированные в ходе газофазного гидрирования винилацетата параводородом на катализаторе Rh/TiO₂ с последующим гидролизом 1 М раствором NaOH в D₂O (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

продукта реакции позволяет получать гиперполяризованный этанол, отделённый от катализатора. Использование катализатора Rh/TiO₂ позволяет эффективно проводить газофазное гидрирование винилацетата, которое имеет ряд преимуществ перед жидкофазным гидрированием. Во-первых, гиперполяризованный этанол и катализатор находятся в разных фазах и, более того, в разных местах экспериментальной установки, благодаря чему не требуется проводить стадию их разделения. Во-вторых, при такой схеме проведения эксперимента не используются органические растворители. В-третьих, газофазное гидрирование позволяет достичь высокой степени превращения реагента ($\geq 95\%$) даже при достаточно высоких скоростях потока газа. В-четвёртых, предложенная схема проведения эксперимента позволяет осуществлять непрерывное получение гиперполяризованного этанола. Гиперполяризованный этанол сам по себе представляет интерес в качестве потенциального контрастного агента для МРТ-исследований *in vivo* [250]. Также интерес представляет комбинация предложенного подхода с переносом поляризации с протонов на ядра ¹³C с помощью изменения магнитного поля или импульсных последовательностей, что может позволить получить ¹³C-гиперполяризованный ацетат с помощью гетерогенного гидрирования параводородом. Таким образом, представленный подход иллюстрирует важность парного пути

присоединения водорода на гетерогенных катализаторах не только в контексте исследования механизмов реакций, но и в контексте получения гиперполяризованных контрастных агентов.

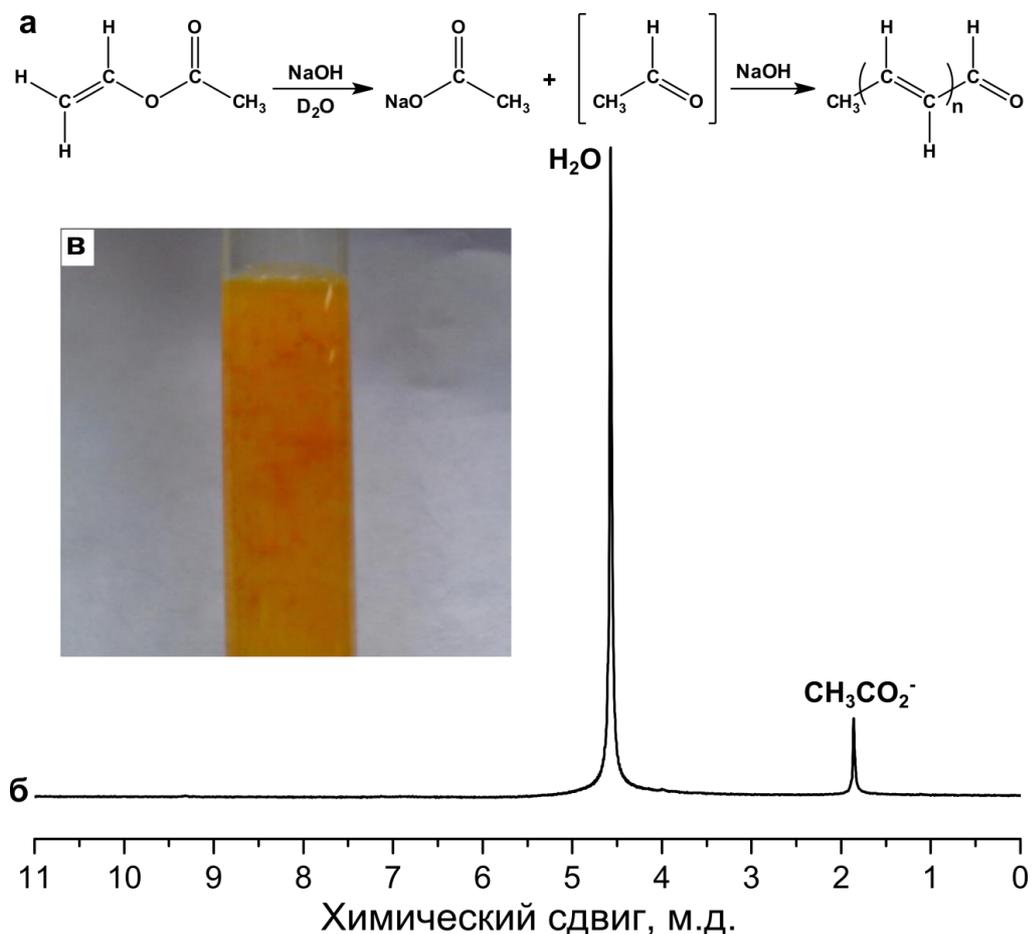


Рисунок 71. (а) Схема реакции гидролиза винилацетата. (б) Спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный после гидролиза винилацетата в 1 М растворе NaOD . (в) Фотография раствора NaOD после барботирования смеси винилацетата и водорода.

4.2. Перенос на ядра ^{13}C полученной с помощью парного присоединения параводорода на гетерогенных катализаторах гиперполяризации

Следующим шагом было исследование возможности переноса с протонов на ядра ^{13}C гиперполяризации, полученной в результате парного присоединения параводорода на гетерогенных катализаторах. В качестве субстрата был выбран винилацетат, который подвергли жидкофазному гидрированию параводородом на катализаторах Rh/TiO_2 с различным содержанием нанесённого металла (1% и 23.2%). Предварительно оба катализатора были протестированы в газофазном гидрировании пропилена параводородом. Катализатор с содержанием родия 23.2% ожидаемо оказался более активным, но доля парности присоединения водорода в этом случае была значительно ниже, что в итоге привело к меньшей интенсивности сигналов ЯМР продукта реакции, чем в случае 1%-го катализатора. Далее

катализаторы были испытаны в жидкофазном гидрировании винилацетата в бензоле-d₆, ДМСО-d₆, метаноле-d₄ и D₂O при давлениях параводорода до 7.1 атм с детекцией сигналов ¹H ЯМР. В случае ДМСО-d₆ протекание реакции гидрирования винилацетата не наблюдалось. В то же время использование бензола-d₆ оказалось гораздо более эффективным: характерные сигналы PASADENA и ALTADENA наблюдались в гидрировании винилацетата при давлении водорода 7.1 атм даже при использовании менее активного 1%-го катализатора Rh/TiO₂ (см. рисунок 72 и рисунок 73). Стоит отметить, что, несмотря на то, что 23.2%-ный катализатор был более активен в реакции гидрирования, интенсивность сигналов ЯМР при его применении была ниже, чем в случае 1%-го катализатора, из-за меньшей доли парности присоединения водорода. В то же время 23.2%-ный катализатор оказался более эффективным в гидрировании винилацетата в метаноле (см. рисунок 74). Важно, что использование повышенного давления параводорода играет ключевую роль в эффективном получении гиперполяризованных соединений: так, при проведении реакции при атмосферном давлении интенсивность сигналов продукта реакции

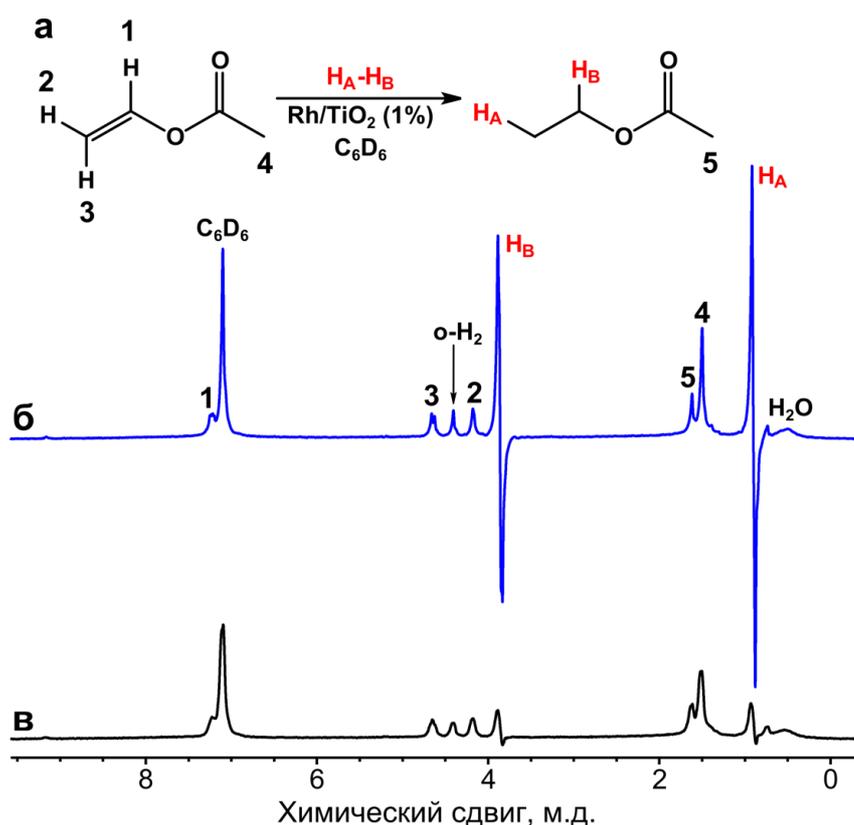


Рисунок 72. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ¹H ЯМР PASADENA, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования винилацетата параводородом в C₆D₆ на 1%-ном катализаторе Rh/TiO₂ (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации (слабые эффекты PASADENA наблюдаются из-за наличия в растворе растворённого параводорода). H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

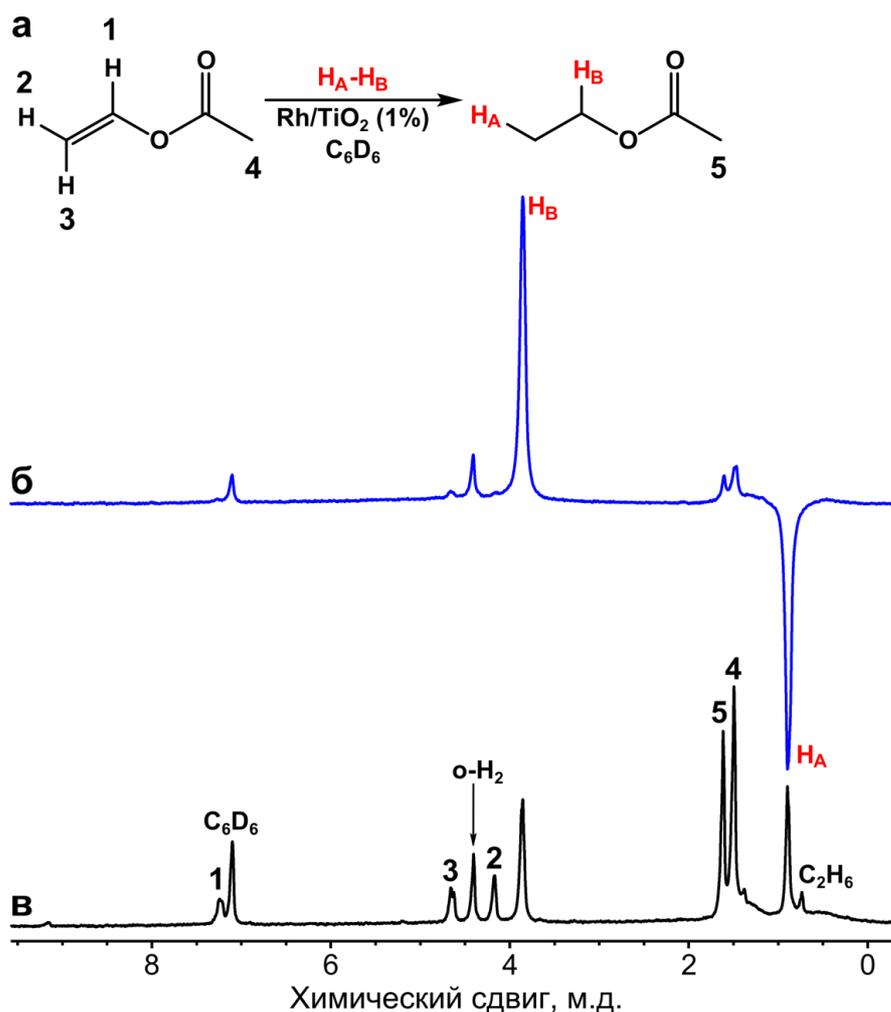


Рисунок 73. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ^1H ЯМР ALTADENA, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования винилацетата параводородом в C_6D_6 в магнитном поле Земли на 1%-ном катализаторе Rh/TiO_2 (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации. Усиление сигнала ЯМР в 3.4 раза, поляризация 0.022%. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

была примерно в 4 раза ниже, чем при 7.1 атм. Очевидно, причиной является бóльшая растворимость водорода при повышенном давлении.

Далее были проведены эксперименты по переносу полученной в результате гетерогенного гидрирования параводородом гиперполяризации с протонов этилацетата на ядра ^{13}C . В качестве субстрата был взят 1- ^{13}C -винилацетат с обогащением по ^{13}C 98%, поскольку большее содержание изотопа ^{13}C существенно облегчает детекцию сигналов ^{13}C ЯМР. Перенос поляризации осуществляли с помощью магнитного экрана. Для этого реакцию гидрирования проводили в Земном магнитном поле в течение ~25 секунд, после чего барботирование параводорода останавливали и образец быстро помещали в магнитный экран с полем

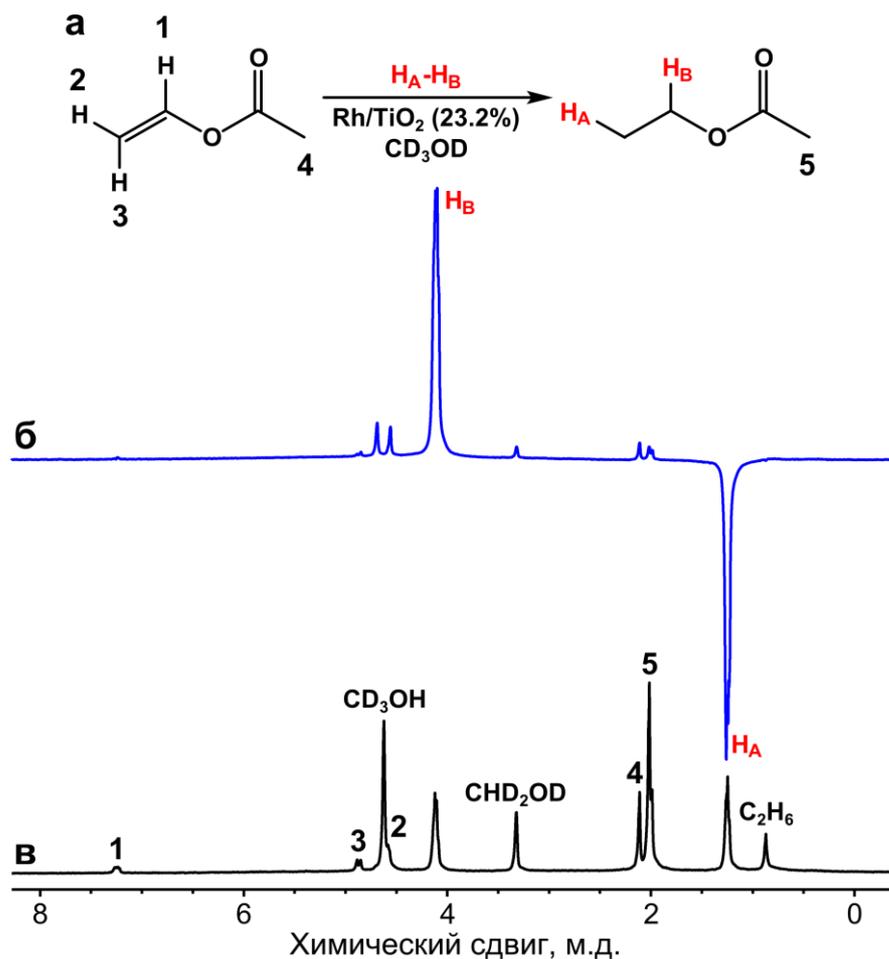


Рисунок 74. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата. (б–в) Спектры ¹H ЯМР ALTADENA, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования винилацетата параводородом в CD₃OD в магнитном поле Земли на 23.2%-ном катализаторе Rh/TiO₂ (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации. Усиление сигнала ЯМР в 9 раз, поляризация 0.03%. H_A и H_B обозначают спин-коррелированные атомы H из молекулы параводорода.

~0.1 мкТл. Через ~2 секунды образец вынимали из магнитного экрана и помещали в спектрометр ЯМР для детекции. Данный подход оказался эффективным, и интенсивный эмиссионный сигнал ¹³C ЯМР был успешно зарегистрирован при гидрировании 1-¹³C-винилацетата в бензоле-d₆ на катализаторе Rh/TiO₂ с содержанием металла 1% (см. рисунок 75). Усиление сигнала ¹³C ЯМР составило 44 раза, что соответствует поляризации ядер ¹³C 0.035%; при этом степень превращения реагента составила ~25%. Также была проверена другая методика проведения экспериментов, при которой реакцию гидрирования проводили непосредственно в магнитном экране. Однако эта методика оказалась примерно в 3 раза менее эффективной, вероятно из-за более быстрой релаксации гиперполяризации в магнитном поле 0.1 мкТл.

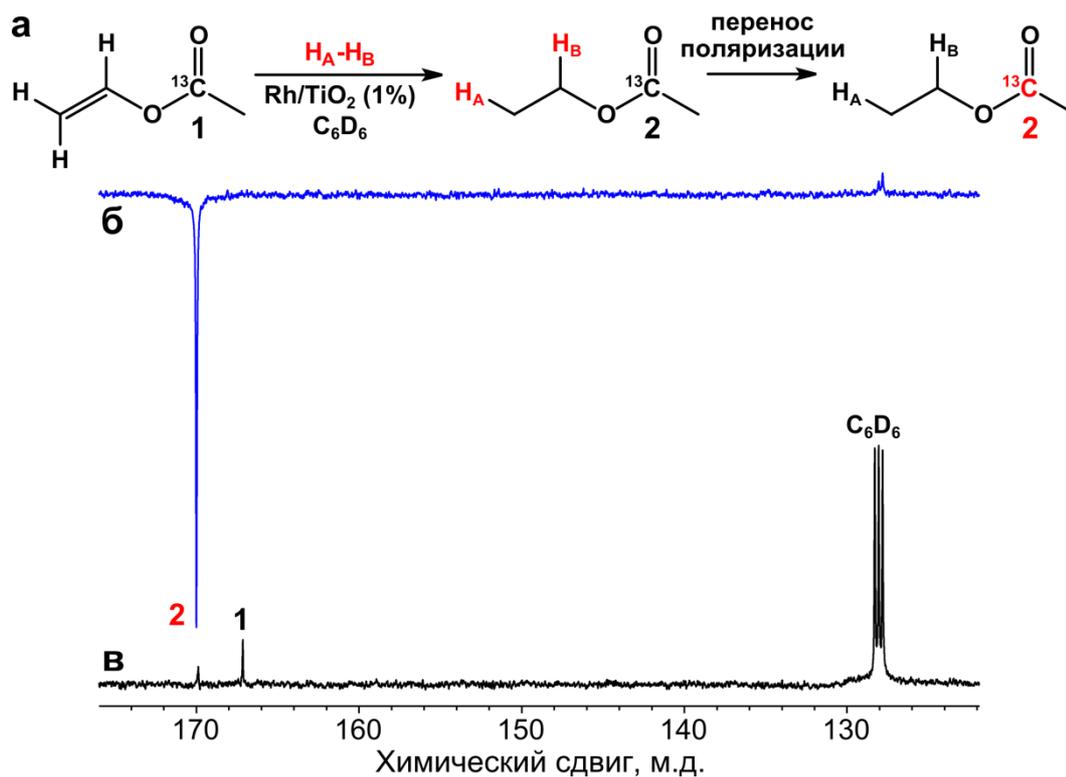


Рисунок 75. (а) Схема реакции гидрирования 1- ^{13}C -винилацетата. (б–в) Спектры ^{13}C ЯМР, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования 1- ^{13}C -винилацетата параводородом в C_6D_6 в магнитном поле Земли на 1%-ном катализаторе Rh/TiO_2 с последующим переносом поляризации на ядра ^{13}C (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации. Усиление сигнала ^{13}C ЯМР в 44 раза, поляризация 0.035%.

Далее по аналогичной методике были проведены эксперименты по переносу поляризации на ядра ^{13}C этилацетата при гидрировании винилацетата в метаноле- d_4 . В случае изотопно-обогащённого 1- ^{13}C -винилацетата были зарегистрированы похожие спектры ^{13}C ЯМР (см. рисунок 76). Усиление сигнала ^{13}C ЯМР составило 10 раз, что соответствует поляризации ядер ^{13}C 0.008%. Более того, благодаря довольно высокой активности катализатора удалось детектировать сигнал ^{13}C ЯМР этилацетата даже при использовании в качестве предшественника винилацетата с природным содержанием ядер ^{13}C (1.1%) (см. рисунок 77). Это является первым примером наблюдения полученной путём гетерогенного гидрирования параводородом гиперполяризации по ядрам ^{13}C при природном содержании данного изотопа.

С точки зрения потенциальных биомедицинских приложений необходимо получение водных растворов гиперполяризованных соединений. Поэтому далее были проведены эксперименты по гидрированию 1- ^{13}C -винилацетата параводородом в D_2O с последующим переносом поляризации с протонов на ядра ^{13}C . Из-за низкой растворимости водорода в воде наиболее перспективным в этом случае является катализатор Rh/TiO_2 с содержанием металла

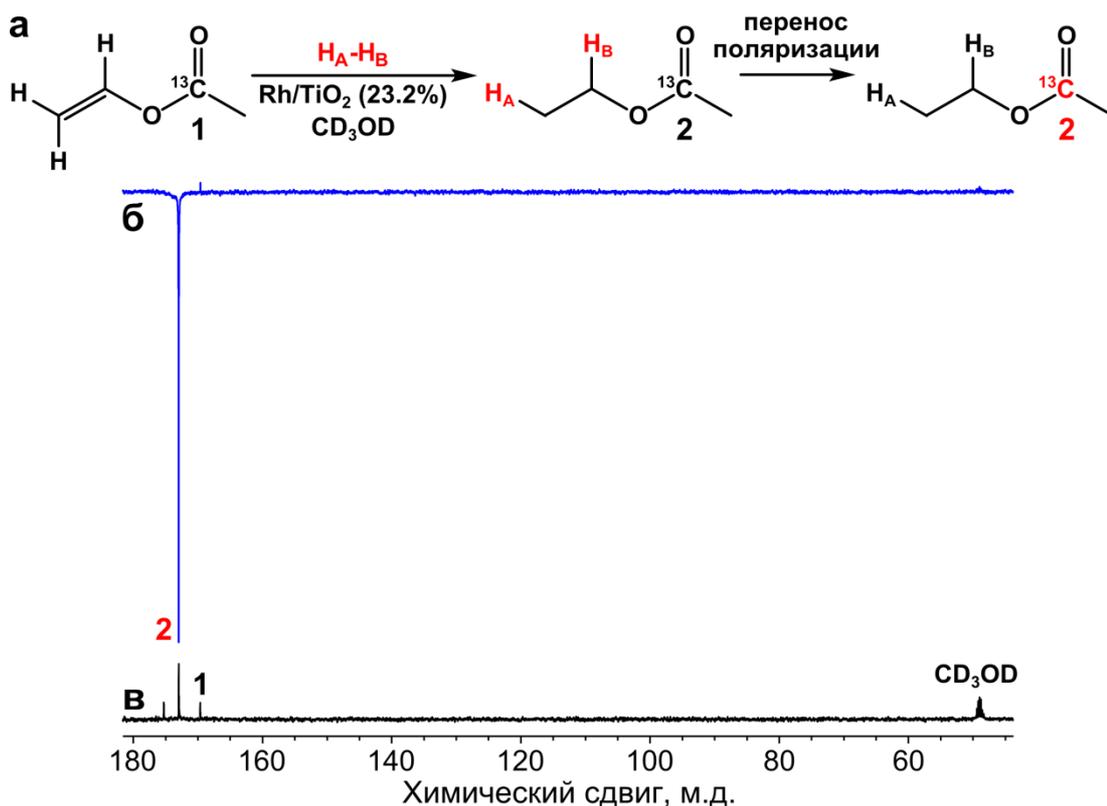


Рисунок 76. (а) Схема реакции гидрирования 1- ^{13}C -винилацетата. (б–в) Спектры ^{13}C ЯМР, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования 1- ^{13}C -винилацетата параводородом в CD_3OD в магнитном поле Земли на 23.2%-ном катализаторе Rh/TiO_2 с последующим переносом поляризации на ядра ^{13}C (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации. Усиление сигнала ^{13}C ЯМР в 10 раз, поляризация 0.008%.

23.2%. Действительно, данный катализатор смог обеспечить 90%-ную конверсию винилацетата в этилацетат через 20 секунд барботирования водорода при давлении 7.1 атм. При использовании магнитного экрана удалось зарегистрировать интенсивный эмиссионный сигнал этилацетата (см. рисунок 78). Усиление сигнала ^{13}C ЯМР составило 14 раз, что соответствует поляризации ядер ^{13}C 0.011%. Важно, что размер частиц диоксида титана с нанесённым металлическим родием для 23.2%-го катализатора Rh/TiO_2 составляет 2–3 нм, что позволяет легко отделить их от раствора гиперполяризованного продукта реакции декантацией, в отличие от наночастиц размером 2 нм, использовавшихся для гетерогенного гидрирования 2-гидроксиэтилакрилата в воде [113].

Таким образом, парное присоединение параводорода на гетерогенных катализаторах с последующим переносом поляризации является перспективным подходом для получения ^{13}C -гиперполяризованных биологически важных молекул. Относительно небольшие коэффициенты усиления сигнала ЯМР могут быть в дальнейшем улучшены использованием водорода с

большим содержанием $n\text{-H}_2$ (например, 92% вместо 50%), оптимизацией условий проведения реакции гидрирования и переноса гиперполяризации, а также оптимизацией катализатора с целью получения большой парности присоединения водорода при значительной каталитической активности. Также стоит отметить, что перенос поляризации на гетероядра в перспективе может быть использован и для исследования механизмов каталитических реакций.

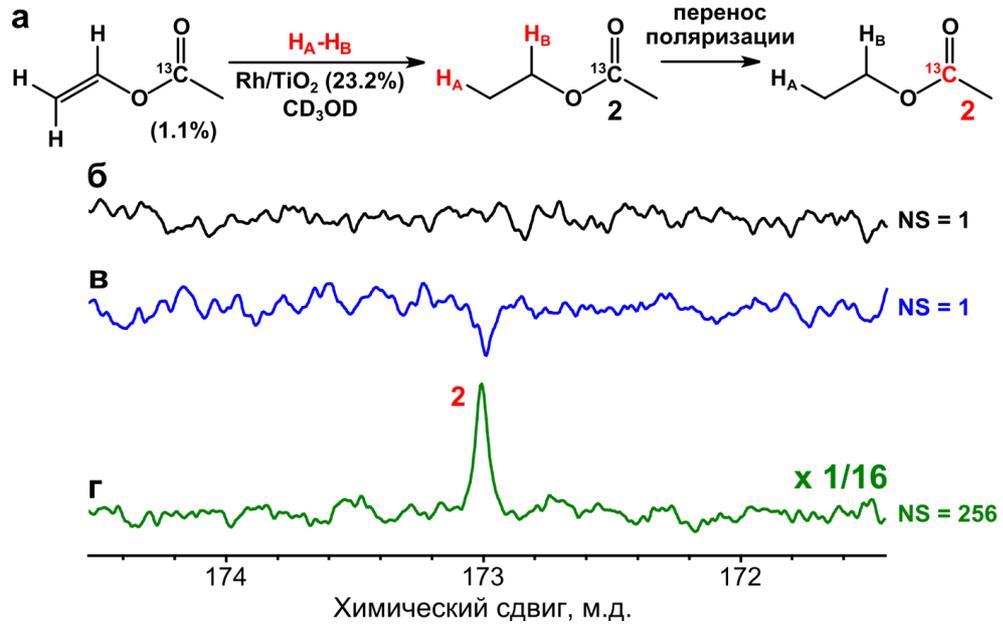


Рисунок 77. (а) Схема реакции гидрирования винилацетата с природным содержанием ядер ^{13}C (1.1%). (б–г) Спектры ^{13}C ЯМР, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования винилацетата с природным содержанием ядер ^{13}C (1.1%) параводородом в CD_3OD в магнитном поле Земли на 23.2%-ном катализаторе Rh/TiO_2 с последующим переносом поляризации на ядра ^{13}C (в) сразу же после остановки потока газа, (б, г) после релаксации гиперполяризации с (б) 1-кратным накоплением сигнала и (г) с 256-кратным накоплением сигнала (время эксперимента 768 минут). Усиление сигнала ^{13}C ЯМР 6 раз, поляризация 0.005%.

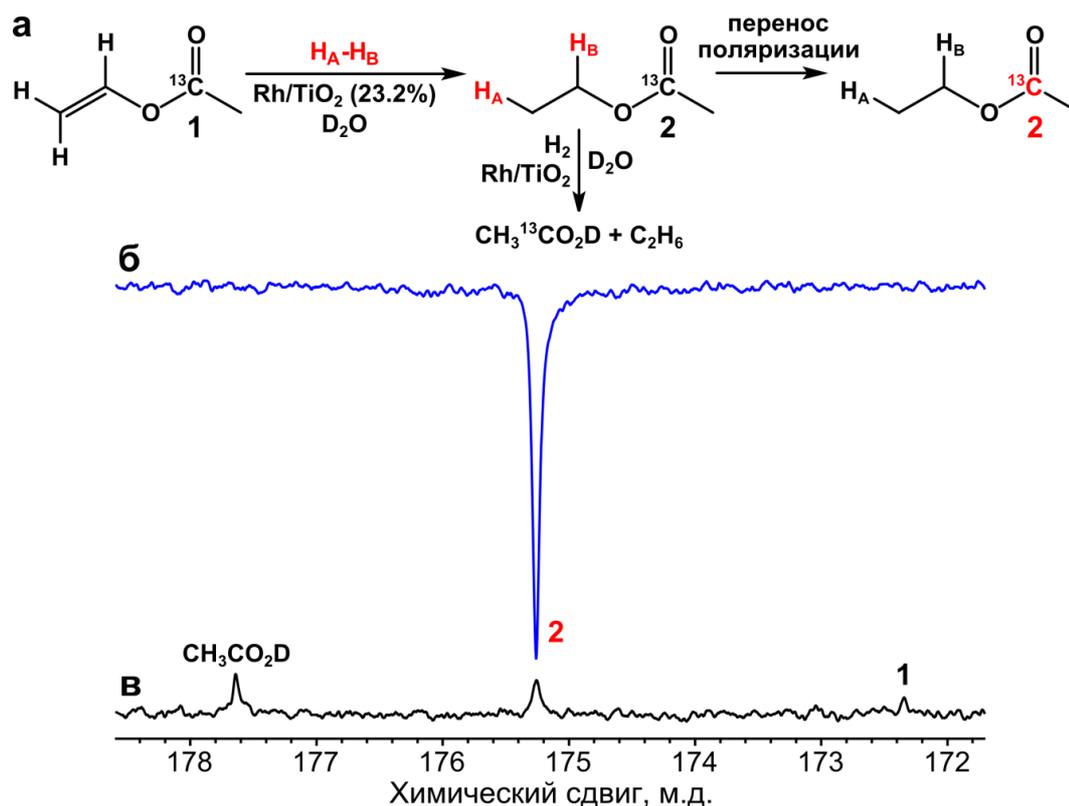


Рисунок 78. (а) Схема реакции гидрирования 1- ^{13}C -винилацетата. (б–в) Спектры ^{13}C ЯМР, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования 1- ^{13}C -винилацетата параводородом в D_2O в магнитном поле Земли на 23.2%-ном катализаторе Rh/TiO_2 с последующим переносом поляризации на ядра ^{13}C (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации. Усиление сигнала ^{13}C ЯМР 14 раз, поляризация 0.011%. По данным спектроскопии ^1H ЯМР степень превращения винилацетата 90.4% (конверсия в этилацетат 85.9%, конверсия в этан и уксусную кислоту 4.5%).

ВЫВОДЫ

1. С помощью метода ИППЯ установлено, что гидрирование акролеина на родиевых катализаторах сопровождается его декарбонилированием с образованием двухуглеродных поверхностных интермедиатов, которые далее димеризуются с образованием 2-бутена. Гидрирование ацетона и пропаналя на металлических катализаторах сопровождается гидрогенолизом связи C=O с образованием пропана. Установлено, что гидродесульфуризация тиофена на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает по пути гидрирования в дигидротиофен и тетрагидротиофен без промежуточного образования 1,3-бутадиена, в то время как гидродесульфуризация тиофена на Pt/TiO_2 может идти как по маршруту гидрирования, так и по маршруту прямой десульфуризации. Показано, что на металлических катализаторах циклогексен может подвергаться водородному обмену через промежуточное образование 1,3-циклогексадиена, а 1,4-циклогексадиен способен изомеризоваться в 1,3-циклогексадиен. В гидрировании фурана и его производных на Rh/TiO_2 установлена возможность протекания парного присоединения водорода к фурану, водородного обмена в 2,3-дигидрофуране, превращения 2,5-дигидрофурана в 2,3-дигидрофуран и фуран.
2. Показано, что порядки реакции по водороду для парного и непарного путей присоединения водорода к пропилену на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляют 0.7 и 0.1 соответственно. Установлено, что при температурах 175–275 °C энергии активации для парного и непарного путей присоединения водорода к пропину на катализаторе $\text{Pd}/\text{Al-Si}$ имеют близкие значения. При более высоких температурах скорость парного присоединения водорода практически не зависит от температуры.
3. Показано, что парность присоединения водорода к 1,3-бутадиену на катализаторе Au/MWCNT составляет не менее 11%, что на порядок превышает типичные значения для нанесённых металлических катализаторов. Впервые показана возможность парного присоединения водорода на медьсодержащих гетерогенных катализаторах. Установлено, что модификация поверхности катализатора Cu/SiO_2 трициклогексилфосфином приводит к снижению активности катализатора в газофазном гидрировании алкинов, но при этом возрастает селективность катализатора к образованию алкенов, а также доля парности присоединения водорода.
4. Показано, что парное присоединение параводорода к винулацетату на гетерогенном катализаторе с последующим растворением продукта реакции в водном растворе щёлочи

позволяет получить гиперполяризованный этанол. Показано, что гиперполяризацию, полученную с помощью парного присоединения параводорода на нанесённых металлических катализаторах, можно перенести на ядра ^{13}C и детектировать с помощью спектроскопии ^{13}C ЯМР.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Список приведён в алфавитном порядке. Вначале идут сокращения и условные обозначения на английском языке, затем – на русском языке, и в конце – условные обозначения символами греческого алфавита.

ACF	Activated Carbon Fibers
ALTADENA	Adiabatic Longitudinal Transport After Dissociation Engenders Nuclear Alignment
bcope	1,2-Р,Р'-бис(9-фосфабицикло[3.3.1]нонил)этан
Bn	бензил
chiraphos	2,3-бис(дифенилфосфино)бутан
COD	1,5-циклооктадиен
COSY	Correlation Spectroscopy
Cy	циклогексил
dppb	1,4-бис(дифенилфосфино)бутан
dppr	1,2-бис(дифенилфосфино)этан
Et	этил
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Coherence
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
Me	метил
Mes	мезитил
MWCNT	MultiWalled Carbon NanoTubes, многостенные углеродные нанотрубки
NBD	норборнадиен (бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен)
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OTf	трифлат (OSO ₂ CF ₃)
PASADENA	Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment
Ph	фенил

PHIP	ParaHydrogen Induced Polarization
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SLIC	Spin-Lock Induced Crossing
sulfos	4-(3-(дифенилфосфино)-2,2- бис((дифенилфосфино)метил)пропил)бензолсульфонат
T_1	время спин-решёточной (продольной) релаксации
TOF	TurnOver Frequency, удельная каталитическая активность катализатора, измеряемая в количестве актов химической реакции на активном центре за 1 секунду
xantphos	4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен
БЭТ	метод Брунауэра-Эмметта-Теллера
ДГФ	дигидрофуран
ДМСО	диметилсульфоксид
ИППЯ	индуцированная параводородом поляризация ядер
ИСП-АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
МРТ	магнитно-резонансная томография
<i>o</i> -H ₂	ортоводород
<i>n</i> -H ₂	параводород
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВМН	сильное взаимодействие металл-носитель
ТГФ	тетрагидрофуран
ХПЯ	химическая поляризация ядер
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ЯМР ВМУ	ЯМР с вращением под магическим углом
ε	наблюдаемый коэффициент усиления сигнала ЯМР
η	максимальный теоретически возможный коэффициент усиления сигнала ЯМР

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Bukhtiyarov, V. I., Kaptein, R., Koptyug, I. V. Kinetic Study of Propylene Hydrogenation over Pt/Al₂O₃ by Parahydrogen-Induced Polarization // *Appl. Magn. Reson.* – 2013. – V. 44. – N. 1–2. – P. 279–288.
2. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Khudorozhkov, A. K., Inozemtseva, E. A., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Evaluation of the mechanism of heterogeneous hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds via pairwise hydrogen addition // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – N. 6. – P. 2022–2028.
3. Salnikov, O. G., Barskiy, D. A., Burueva, D. B., Gulyaeva, Y. K., Balzhinimaev, B. S., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. Evaluation of Activation Energies for Pairwise and Non-Pairwise Hydrogen Addition to Propyne Over Pd/Aluminosilicate Fiberglass Catalyst by Parahydrogen-Induced Polarization (PHIP) // *Appl. Magn. Reson.* – 2014. – V. 45. – N. 10. – P. 1051–1061.
4. Corma, A., Salnikov, O. G., Barskiy, D. A., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. Single-Atom Gold Catalysis in the Context of Developments in Parahydrogen-Induced Polarization // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – N. 19. – P. 7012–7015.
5. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. Production of Catalyst-Free Hyperpolarised Ethanol Aqueous Solution via Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 13930.
6. Salnikov, O. G., Burueva, D. B., Barskiy, D. A., Bukhtiyarova, G. A., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. A Mechanistic Study of Thiophene Hydrodesulfurization by the Parahydrogen-Induced Polarization Technique // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7. – N. 21. – P. 3508–3512.
7. Burueva, D. B., Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Romanov, A. S., Kovtunova, L. M., Khudorozhkov, A. K., Bukhtiyarov, A. V., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Hydrogenation of Unsaturated Six-Membered Cyclic Hydrocarbons Studied by the Parahydrogen-Induced Polarization Technique // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – N. 25. – P. 13541–13548.
8. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Kovtunova, L. M., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Toward Production of Pure ¹³C Hyperpolarized Metabolites Using Heterogeneous Parahydrogen-Induced Polarization of Ethyl [1-¹³C]acetate // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – N. 74. – P. 69728–69732.
9. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Shchepin, R. V., Salnikov, O. G., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, A. V., Kovtunova, L. M., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Production of

- Pure Aqueous ^{13}C -Hyperpolarized Acetate Via Heterogeneous Parahydrogen-Induced Polarization // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – N. 46. – P. 16446–16449.
10. Salnikov, O. G., Liu, H.-J., Fedorov, A., Burueva, D. B., Kovtunov, K. V., Copéret, C., Koptug, I. V. Pairwise Hydrogen Addition in the Selective Semihydrogenation of Alkynes on Silica-Supported Cu Catalysts // *Chem. Sci.* – 2017. – V. 8. – N. 3. – P. 2426–2430.
11. Salnikov, O. G., Kovtunova, L. M., Skovpin, I. V., Bukhtiyarov, V. I., Kovtunov, K. V., Koptug, I. V. Mechanistic Insight into Heterogeneous Hydrogenation of Furan Derivatives with the Use of Parahydrogen // *ChemCatChem.* – 2018. – V. 10. – N. 5. – P. 1178–1183.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ardenkjaer-Larsen, J.-H., Boebinger, G. S., Comment, A., Duckett, S., Edison, A. S., Engelke, F., Griesinger, C., Griffin, R. G., Hilty, C., Maeda, H., Parigi, G., Prisner, T., Ravera, E., van Bentum, J., Vega, S., Webb, A., Luchinat, C., Schwalbe, H., Frydman, L. Facing and Overcoming Sensitivity Challenges in Biomolecular NMR Spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 32. – P. 9162–9185.
2. Nikolaou, P., Goodson, B. M., Chekmenev, E. Y. NMR Hyperpolarization Techniques for Biomedicine // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – P. 3156–3166.
3. Bowers, C. R., Weitekamp, D. P. Parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 5541–5542.
4. Green, R. A., Adams, R. W., Duckett, S. B., Mewis, R. E., Williamson, D. C., Green, G. G. R. The theory and practice of hyperpolarization in magnetic resonance using parahydrogen // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 2012. – V. 67. – P. 1–48.
5. Golman, K., Axelsson, O., Jóhannesson, H., Månsson, S., Olofsson, C., Petersson, J. S. Parahydrogen-Induced Polarization in Imaging: Subsecond ^{13}C Angiography // *Magn. Reson. Med.* – 2001. – V. 46. – P. 1–5.
6. Kovtunov, K. V., Beck, I. E., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Observation of Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation on Supported Metal Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 1492–1495.
7. Kovtunov, K. V., Zhivonitko, V. V., Skovpin, I. V., Barskiy, D. A., Koptyug, I. V. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Catalytic Processes // *Top. Curr. Chem.* – 2013. – V. 338. – P. 123–180.
8. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Coffey, A. M., Truong, M. L., Salnikov, O. G., Khudorozhkov, A. K., Inozemtseva, E. A., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, V. I., Waddell, K. W., Chekmenev, E. Y., Koptyug, I. V. High-Resolution 3D Proton MRI of Hyperpolarized Gas Enabled by Parahydrogen and Rh/TiO₂ Heterogeneous Catalyst // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 11636–11639.
9. Heisenberg, W. Multi-body problem and resonance in quantum mechanics. II. // *Z. Phys.* – 1927. – V. 41. – N. 4–5. – P. 239–267.
10. Dennison, D. M. A Note on the Specific Heat of the Hydrogen Molecule // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 1927. – V. 115. – N. 771. – P. 483–486.

11. Bonhoeffer, K. F., Harteck, P. Experiments on para- and orthohydrogen // *Naturwissenschaften*. – 1929. – V. 17. – N. 11. – P. 182–182.
12. Nielsen, S. E., Dahler, J. S. Paramagnetic Catalysis of the Ortho—Parahydrogen Conversion // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 46. – N. 2. – P. 732–744.
13. Buntkowsky, G., Walaszek, B., Adamczyk, A., Xu, Y., Limbach, H.-H., Chaudret, B. Mechanism of nuclear spin initiated para-H₂ to ortho-H₂ conversion. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 1929–1935.
14. Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. NMR signal enhancement for hyperpolarized fluids continuously generated in hydrogenation reactions with parahydrogen // *J. Phys. Chem. A*. – 2015. – V. 119. – P. 996–1006.
15. Seidler, P. F., Bryndza, H. E., Frommer, J. E., Stuhl, L. S., Bergman, R. G. Synthesis of Trinuclear Alkylidyne Complexes from Dinuclear Alkyne Complexes and Metal Hydrides. CIDNP Evidence for Vinyl Radical Intermediates In the Hydrogenolysis of These Clusters // *Organometallics*. – 1983. – V. 2. – P. 1701–1705.
16. Hommeltoft, S. I., Berry, D. H., Eisenberg, R. A metal-centered radical-pair mechanism for alkyne hydrogenation with a binuclear rhodium hydride complex. CIDNP without organic radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – N. 17. – P. 5345–5347.
17. Eisenberg, R. Parahydrogen-Induced Polarization: A New Spin on Reactions with H₂ // *Acc. Chem. Res.* – 1991. – V. 24. – P. 110–116.
18. Bowers, C. R., Weitekamp, D. P. Transformation of Symmetrization Order to Nuclear-Spin Magnetization by Chemical Reaction and Nuclear Magnetic Resonance // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 57. – N. 21. – P. 2645–2648.
19. Eisenschmid, T. C., Kirss, R. U., Deutsch, P. P., Hommeltoft, S. I., Eisenberg, R., Bargon, J., Lawler, R. G., Balch, A. L. Para Hydrogen Induced Polarization in Hydrogenation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – N. 9. – P. 8089–8091.
20. Pravica, M. G., Weitekamp, D. P. Net NMR alignment by adiabatic transport of parahydrogen addition products to high magnetic field // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 145. – N. 4. – P. 255–258.
21. Natterer, J., Bargon, J. Parahydrogen induced polarization // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 1997. – V. 31. – P. 293–315.
22. Lee, J. H., Okuno, Y., Cavagnero, S. Sensitivity enhancement in solution NMR: Emerging ideas and new frontiers // *J. Magn. Reson.* – 2014. – V. 241. – P. 18–31.

23. Bowers, C. R. Sensitivity Enhancement Utilizing Parahydrogen // eMagRes. – 2007.
24. Duckett, S. B., Eisenberg, R. Observation of H₂ Oxidative Addition to Chlorocarbonylbis(triphenylphosphine)rhodium(I) Using Parahydrogen-Induced Polarization // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 5292–5293.
25. Duckett, S. B., Eisenberg, R., Goldman, A. S. Activation of H₂ by Chlorocarbonylbis(trimethylphosphine)rhodium(I) labilizes CO and produces the New Binuclear Complex H(Cl)Rh(PMe₃)₂(μ-H)(μ-Cl)Rh(PMe₃)(CO) // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – N. 15. – P. 1185–1187.
26. Morran, P. D., Duckett, S. B., Howe, P. R., McGrady, J. E., Colebrooke, S. A., Eisenberg, R., Partridge, M. G., Lohman, J. A. B. Activation of H₂ by halogenocarbonylbis(phosphine)rhodium(I) complexes. The use of parahydrogen induced polarisation to detect species present at low concentration // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – N. 22. – P. 3949–3960.
27. Colebrooke, S. A., Duckett, S. B., Lohman, J. A. B. Characterisation and kinetic behaviour of H₂Rh(PPh₃)₂(μ-Cl)₂Rh(PPh₃)(alkene) and related binuclear complexes detected during hydrogenation studies involving parahydrogen induced polarisation // Chem. Commun. – 2000. – N. 8. – P. 685–686.
28. Blazina, D., Duckett, S. B., Dunne, J. P., Godard, C. Applications of the parahydrogen phenomenon in inorganic chemistry // Dalton Trans. – 2004. – N. 17. – P. 2601–2609.
29. Duckett, S. B., Barlow, G. K., Partridge, M. G., Messerle, B. A. Rapid Characterisation of Rhodium Dihydrides by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy using Indirect Two-dimensional Methods and para-Hydrogen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1995. – N. 20. – P. 3427–3429.
30. Messerle, B. A., Sleight, C. J., Partridge, M. G., Duckett, S. B. Structure and dynamics in metal phosphine complexes using advanced NMR studies with para-hydrogen induced polarisation // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – N. 9. – P. 1429–1435.
31. Jang, M., Duckett, S. B., Eisenberg, R. Definitive Evidence for a Pairwise Addition of Hydrogen to a Platinum Bis(phosphine) Complex Using Parahydrogen-Induced Polarization // Organometallics. – 1996. – V. 15. – N. 13. – P. 2863–2865.
32. Aime, S., Dastrù, W., Gobetto, R., Russo, A., Viale, A., Canet, D. A Novel Application of para H₂: the Reversible Addition/Elimination of H₂ at a Ru₃ Cluster Revealed by the Enhanced NMR Emission Resonance from Molecular Hydrogen // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – N. 48. – P. 9702–9705.
33. Barskiy, D. A., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V., He, P., Groome, K. A., Best, Q. A., Shi, F., Goodson, B. M., Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Chekmenev, E. Y. The Feasibility

of Formation and Kinetics of NMR Signal Amplification by Reversible Exchange (SABRE) at High Magnetic Field (9.4 T) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 3322–3325.

34. Kiryutin, A. S., Sauer, G., Yurkovskaya, A. V., Limbach, H.-H., Ivanov, K. L., Buntkowsky, G. Parahydrogen Allows Ultrasensitive Indirect NMR Detection of Catalytic Hydrogen Complexes // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 9879–9888.

35. Kirss, R. U., Eisenberg, R. Para-hydrogen-induced polarization in rhodium complex-catalyzed hydrogenation reactions // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 359. – N. 1. – P. C22–C26.

36. Halpern, J. Mechanistic aspects of homogeneous catalytic hydrogenation and related processes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1981. – V. 50. – P. 11–19.

37. Duckett, S. B., Newell, C. L., Eisenberg, R. Observation of New Intermediates in Hydrogenation Catalyzed by Wilkinson's Catalyst, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, Using Parahydrogen-Induced Polarization // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 10. – P. 10548–10556.

38. Halpern, J., Okamoto, T., Zakhariev, A. Mechanism of the chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I)-catalyzed hydrogenation of alkenes. The reaction of chlorodihydrido-tris(triphenylphosphine)rhodium(III) with cyclohexene // *J. Mol. Catal.* – 1976. – V. 2. – P. 65–68.

39. Colebrooke, S. A., Duckett, S. B., Lohman, J. A. B., Eisenberg, R. Hydrogenation Studies Involving Halobis(phosphine)-Rhodium(I) Dimers: Use of Parahydrogen Induced Polarisation To Detect Species Present at Low Concentration // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 2459–2474.

40. Duckett, S. B., Wood, N. J. Parahydrogen-based NMR methods as a mechanistic probe in inorganic chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252. – N. 21–22. – P. 2278–2291.

41. Dunne, J. P., Aiken, S., Duckett, S. B., Konya, D., Almeida Leñero, K. Q., Drent, E. Detection and Reactivity of $\text{Pd}((\text{C}_8\text{H}_{14})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{14}))(\text{CHPhCH}_2\text{Ph})(\text{H})$ as Determined by Parahydrogen-Enhanced NMR Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 16708–16709.

42. López-Serrano, J., Duckett, S. B., Aiken, S., Almeida Leñero, K. Q., Drent, E., Dunne, J. P., Konya, D., Whitwood, A. C. A para-Hydrogen Investigation of Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 20. – P. 6513–6527.

43. López-Serrano, J., Duckett, S. B., Lledós, A. Palladium-Catalyzed Hydrogenation: Detection of Palladium Hydrides. A Joint Study Using Para-Hydrogen-Enhanced NMR Spectroscopy and Density Functional Theory // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 30. – P. 9596–9597.

44. Harthun, A., Giernoth, R., Elsevier, C. J., Bargon, J. Rhodium- and palladium-catalysed proton exchange in styrene detected in situ by para-hydrogen induced polarization // *Chem. Commun.* – 1996. – N. 21. – P. 2483–2484.
45. Harthun, A., Selke, R., Bargon, J. Proof of a Reversible, Pairwise Hydrogen Transfer during the Homogeneously Rhodium(I)-Catalyzed Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonic Acid Derivations with In Situ NMR Spectroscopy and Parahydrogen // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – V. 35. – N. 21. – P. 2505–2507.
46. Giernoth, R., Huebler, P., Bargon, J. Intermediate Product-Catalyst Complexes in the Homogeneous Hydrogenation of Styrene Derivatives with Parahydrogen and Cationic Rh(I) Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – N. 18. – P. 2473–2475.
47. Chinn, M. S., Eisenberg, R. Rates of Catalytic Hydrogenation Estimated Spectroscopically through Enhanced Resonances // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – N. 10. – P. 1908–1909.
48. Woelk, K., Bargon, J. NMR Studies of the Kinetics of Homogeneously Catalyzed Hydrogenations Using Parahydrogen Induced Polarization at Variable Pressure // *Z. Phys. Chem.* – 1993. – V. 182. – N. 1–2. – P. 155–165.
49. Permin, A. B., Eisenberg, R. One-Hydrogen Polarization in Hydroformylation Promoted by Platinum-Tin and Iridium Carbonyl Complexes: A New Type of Parahydrogen-Induced Effect // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 12406–12407.
50. Fox, D. J., Duckett, S. B., Flaschenriem, C., Brennessel, W. W., Schneider, J., Gunay, A., Eisenberg, R. A Model Iridium Hydroformylation System with the Large Bite Angle Ligand Xantphos: Reactivity with Parahydrogen and Implications for Hydroformylation Catalysis // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – N. 18. – P. 7197–7209.
51. Godard, C., Duckett, S. B., Polas, S., Tooze, R., Whitwood, A. C. Detection of Intermediates in Cobalt-Catalyzed Hydroformylation Using para-Hydrogen-Induced Polarization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 4994–4995.
52. Godard, C., Duckett, S. B., Polas, S., Tooze, R., Whitwood, A. C. An NMR study of cobalt-catalyzed hydroformylation using para-hydrogen induced polarisation // *Dalton Trans.* – 2009. – N. 14. – P. 2496–2509.
53. Guan, D., Holmes, A. J., López-Serrano, J., Duckett, S. B. Following palladium catalyzed methoxycarbonylation by hyperpolarized NMR spectroscopy: a parahydrogen based investigation // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – N. 10. – P. 2101–2109.

54. Zhivonitko, V. V., Telkki, V.-V., Chernichenko, K., Repo, T., Leskelä, M., Sumerin, V., Koptyug, I. V. Tweezers for Parahydrogen: A Metal-Free Probe of Nonequilibrium Nuclear Spin States of H₂ Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 598–601.
55. Zhivonitko, V. V., Sorochkina, K., Chernichenko, K., Kótai, B., Földes, T., Pápai, I., Telkki, V.-V., Repo, T., Koptyug, I. Nuclear spin hyperpolarization with ansa-aminoboranes: a metal-free perspective for parahydrogen-induced polarization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 27784–27795.
56. Longobardi, L. E., Russell, C. A., Green, M., Townsend, N. S., Wang, K., Holmes, A. J., Duckett, S. B., McGrady, J. E., Stephan, D. W. Hydrogen Activation by an Aromatic Triphosphenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 38. – P. 13453–13457.
57. Nikolaev, S. A., Zhaneskin, L. N., Smirnov, V. V., Averyanov, V. A., Zhaneskin, K. L. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities in alkenes. Practical and theoretical aspects // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – V. 78. – N. 3. – P. 231–247.
58. Borodziński, A., Bond, G. C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters // *Catal. Rev.* – 2008. – V. 50. – P. 379–469.
59. Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 1692–1744.
60. Morales, F., Weckhuysen, B. M. Promotion Effects in Co-based Fischer–Tropsch Catalysis // *Catalysis.* – 2006. – V. 19. – P. 1–40.
61. Mäki-Arvela, P., Hájek, J., Salmi, T., Murzin, D. Y. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 292. – P. 1–49.
62. Gallezot, P., Richard, D. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1998. – V. 40. – N. 1–2. – P. 81–126.
63. Babich, I. V., Moulijn, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel.* – 2003. – V. 82. – N. 6. – P. 607–631.
64. Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., Diehl, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 278. – N. 2. – P. 143–172.
65. Bond, G. C. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons* / Bond, G. C. – Springer US: New York, 2005. – 655 c.

66. Cremer, P. S., Su, X., Shen, Y. R., Somorjai, G. A. Ethylene Hydrogenation on Pt(111) Monitored in Situ at High Pressures Using Sum Frequency Generation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N. 111. – P. 2942–2949.
67. Cremer, P. S., Su, X., Shen, Y. R., Somorjai, G. A. Hydrogenation and Dehydrogenation of Propylene on Pt(111) Studied by Sum Frequency Generation from UHV to Atmospheric Pressure // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – N. 40. – P. 16302–16309.
68. Wasylenko, W., Frei, H. Direct Observation of Surface Ethyl to Ethane Interconversion upon C₂H₄ Hydrogenation over Pt/Al₂O₃ Catalyst by Time-Resolved FT-IR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 35. – P. 16873–16878.
69. Wasylenko, W., Frei, H. Dynamics of Propane in Silica Mesopores Formed upon Propylene Hydrogenation over Pt Nanoparticles by Time-Resolved FT-IR Spectroscopy Walter // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – N. 27. – P. 9884–9890.
70. Zaera, F. The Surface Chemistry of Metal-Based Hydrogenation Catalysis // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – P. 4947–4967.
71. Renouprez, A., Fouilloux, P., Stockmeyer, R., Conrad, H. M., Goeltz, G. Diffusion of Chemisorbed Hydrogen on a Nickel Catalyst // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1977. – V. 81. – N. 4. – P. 429–432.
72. Johnson, A. D., Daley, S. P., Utz, A. L., Ceyer, S. T. The Chemistry of Bulk Hydrogen: Reaction of Hydrogen Embedded in Nickel with Adsorbed CH₃ // *Science.* – 1992. – V. 257. – P. 223–225.
73. Haug, K. L., Bürgi, T., Trautman, T. R., Ceyer, S. T. Distinctive Reactivities of Surface-Bound H and Bulk H for the Catalytic Hydrogenation of Acetylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N. 34. – P. 8885–8886.
74. Teschner, D., Vass, E., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Schnörch, P., Sauer, H., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Chamam, M., Wootsch, A., Canning, A. S., Gamman, J. J., Jackson, S. D., McGregor, J., Gladden, L. F. Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm // *J. Catal.* – 2006. – V. 242. – N. 1. – P. 26–37.
75. Sanz, J., Rojo, J. M. NMR Study of Hydrogen Adsorption on Rh/TiO₂ // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 4974–4979.
76. Koptug, I. V., Kovtunov, K. V., Burt, S. R., Anwar, M. S., Hilty, C., Han, S.-I., Pines, A., Sagdeev, R. Z. para-Hydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 2. – P. 5580–5586.

77. Bouchard, L.-S., Kovtunov, K. V., Burt, S. R., Anwar, M. S., Koptyug, I. V., Sagdeev, R. Z., Pines, A. Para-Hydrogen-Enhanced Hyperpolarized Gas-Phase Magnetic Resonance Imaging // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 4064–4068.
78. Telkki, V.-V., Zhivonitko, V. V., Ahola, S., Kovtunov, K. V., Jokisaari, J., Koptyug, I. V. Microfluidic Gas-Flow Imaging Utilizing Parahydrogen-Induced Polarization and Remote-Detection NMR // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 8363–8366.
79. Bouchard, L.-S., Burt, S. R., Anwar, M. S., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V., Pines, A. NMR Imaging of Catalytic Hydrogenation in Microreactors with the Use of para-Hydrogen // *Science.* – 2008. – V. 319. – P. 442–445.
80. Zhivonitko, V. V., Telkki, V.-V., Koptyug, I. V. Characterization of Microfluidic Gas Reactors Using Remote- Detection MRI and Parahydrogen-Induced Polarization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 8054–8058.
81. Skovpin, I. V., Zhivonitko, V. V., Koptyug, I. V. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenations over Silica-Immobilized Rh Complexes // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – V. 41. – P. 393–410.
82. Skovpin, I. V., Zhivonitko, V. V., Kaptein, R., Koptyug, I. V. Generating Parahydrogen-Induced Polarization Using Immobilized Iridium Complexes in the Gas-Phase Hydrogenation of Carbon-Carbon Double and Triple Bonds // *Appl. Magn. Reson.* – 2013. – V. 44. – P. 289–300.
83. Skovpin, I. V., Zhivonitko, V. V., Prosvirin, I. P., Khabibulin, D. F., Koptyug, I. V. Gas-Phase Hydrogenation with Parahydrogen Over Immobilized Vaska's Complex // *Z. Phys. Chem.* – 2017. – V. 231. – N. 3. – P. 575–592.
84. Wilde, M., Fukutani, K., Ludwig, W., Brandt, B., Fischer, J.-H., Schauermaun, S., Freund, H.-J. Influence of Carbon Deposition on the Hydrogen Distribution in Pd Nanoparticles and Their Reactivity in Olefin Hydrogenation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – N. 48. – P. 9289–9293.
85. Simonovis, J., Zaera, F. Abrupt increase in hydrogen diffusion on transition-metal surfaces during hydrogenation catalysis // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 4660–4666.
86. Dong, Y., Ebrahimi, M., Tillekaratne, A., Zaera, F. Direct Addition Mechanism during the Catalytic Hydrogenation of Olefins over Platinum Surfaces // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – V. 7. – P. 2439–2443.
87. Dong, Y., Ebrahimi, M., Tillekaratne, A., Simonovis, J. P., Zaera, F. Hydrogenation vs. H–D isotope scrambling during the conversion of ethylene with hydrogen/deuterium catalyzed by platinum

under single-collision conditions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – N. 28. – P. 19248–19258.

88. Zhivonitko, V. V., Kovtunov, K. V., Beck, I. E., Ayupov, A. B., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Role of Different Active Sites in Heterogeneous Alkene Hydrogenation on Platinum Catalysts Revealed by Means of Parahydrogen-Induced Polarization // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 13386–13391.

89. Farin, D., Avnir, D. The Reaction Dimension in Catalysis on Dispersed Metals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – N. 7. – P. 2039–2045.

90. Tauster, S. J., Fung, S. C., Garten, R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – N. 1. – P. 170–175.

91. Tauster, S. J. Strong Metal-Support Interactions // *Acc. Chem. Res.* – 1987. – V. 20. – N. 11. – P. 389–394.

92. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Burueva, D. B., Khudorozhkov, A. K., Bukhtiyarov, A. V., Prosvirin, I. P., Gerasimov, E. Y., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Strong Metal-Support Interactions for Palladium Supported on TiO₂ Catalysts in the Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *ChemCatChem*. – 2015. – V. 7. – N. 17. – P. 2581–2584.

93. Zhao, E. W., Zheng, H., Ludden, K., Xin, Y., Hagelin-Weaver, H. E., Bowers, C. R. Strong Metal-Support Interactions Enhance the Pairwise Selectivity of Parahydrogen Addition over Ir/TiO₂ // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – P. 974–978.

94. Kovtunov, K. V., Beck, I. E., Zhivonitko, V. V., Barskiy, D. A., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Heterogeneous addition of H₂ to double and triple bonds over supported Pd catalysts: a parahydrogen-induced polarization technique study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 11008–11014.

95. Барский, Д. А. Развитие методов гиперполяризации ядерных спинов с использованием параводорода для приложений ЯМР и МРТ : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Барский Данила Андреевич. – Новосибирск, 2015. – 157 с.

96. Zhivonitko, V. V., Kovtunov, K. V., Chapovsky, P. L., Koptyug, I. V. Nuclear Spin Isomers of Ethylene: Enrichment by Chemical Synthesis and Application for NMR Signal Enhancement // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 13251–13255.

97. Zhivonitko, V. V., Skovpin, I. V., Crespo-Quesada, M., Kiwi-Minsker, L., Koptyug, I. V. Acetylene Oligomerization over Pd Nanoparticles with Controlled Shape: A Parahydrogen-Induced Polarization Study // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – V. 120. – P. 4945–4953.

98. Kovtunov, K. V., Zhivonitko, V. V., Kiwi-Minsker, L., Koptug, I. V. Parahydrogen-induced polarization in alkyne hydrogenation catalyzed by Pd nanoparticles embedded in a supported ionic liquid phase // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5764–5766.
99. Gong, Q., Klankermayer, J., Blümich, B. Organometallic Complexes in Supported Ionic-Liquid Phase (SILP) Catalysts: A PHIP NMR Spectroscopy Study // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 13795–13799.
100. Barskiy, D. A., Kovtunov, K. V., Primo, A., Corma, A., Kaptein, R., Koptug, I. V. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene and 1-Butyne over a Rh/Chitosan Catalyst Investigated by using Parahydrogen-Induced Polarization // *ChemCatChem.* – 2012. – V. 4. – P. 2031–2035.
101. Sharma, R., Bouchard, L.-S. Strongly hyperpolarized gas from parahydrogen by rational design of ligand-capped nanoparticles // *Sci. Rep.* – 2012. – V. 2. – P. 277.
102. Zhao, E. W., Maligal-Ganesh, R., Xiao, C., Goh, T.-W., Qi, Z., Pei, Y., Hagelin-Weaver, H. E., Huang, W., Bowers, C. R. Silica-Encapsulated Pt-Sn Intermetallic Nanoparticles: A Robust Catalytic Platform for Parahydrogen-Induced Polarization of Gases and Liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – P. 3925–3929.
103. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Khudorozhkov, A. K., Bukhtiyarov, V. I., Prosvirin, I. P., Koptug, I. V. Parahydrogen-induced polarization (PHIP) in heterogeneous hydrogenation over bulk metals and metal oxides // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 875–878.
104. Martin, D., Duprez, D. Mobility of Surface Species on Oxides. 2. Isotopic Exchange of D₂ with H of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, and CeO₂: Activation by Rhodium and Effect of Chlorine // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – N. 22. – P. 4428–4436.
105. Carson, P. J., Bowers, C. R., Weitekamp, D. P. The PASADENA Effect at a Solid Surface: High-Sensitivity Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen Chemisorption // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – N. 14. – P. 11821–11822.
106. Zhao, E. W., Zheng, H., Zhou, R., Hagelin-Weaver, H. E., Bowers, C. R. Shaped Ceria Nanocrystals Catalyze Efficient and Selective Para-Hydrogen-Enhanced Polarization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 14270–14275.
107. Zhao, E. W., Xin, Y., Hagelin-Weaver, H. E., Bowers, C. R. Semihydrogenation of Propyne over Cerium Oxide Nanorods, Nanocubes, and Nano-Octahedra: Facet-Dependent Parahydrogen-Induced Polarization // *ChemCatChem.* – 2016. – V. 8. – P. 2197–2201.

108. Kovtunov, K. V., Truong, M. L., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Bukhtiyarov, V. I., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Koptyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Propane- d_6 Heterogeneously Hyperpolarized by Parahydrogen // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 28234–28243.
109. Zhou, R., Zhao, E. W., Cheng, W., Neal, L. M., Zheng, H., Quiñones, R. E., Hagelin-Weaver, H. E., Bowers, C. R. Parahydrogen-Induced Polarization by Pairwise Replacement Catalysis on Pt and Ir Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 1938–1946.
110. Balu, A. M., Duckett, S. B., Luque, R. Para-hydrogen induced polarisation effects in liquid phase hydrogenations catalysed by supported metal nanoparticles // *Dalton Trans.* – 2009. – N. 26. – P. 5074–5076.
111. Koptyug, I. V., Zhivonitko, V. V., Kovtunov, K. V. New Perspectives for Parahydrogen-Induced Polarization in Liquid Phase Heterogeneous Hydrogenation: An Aqueous Phase and ALTADENA Study // *ChemPhysChem*. – 2010. – V. 11. – P. 3086–3088.
112. Irfan, M., Eshuis, N., Spanring, P., Tessari, M., Feiters, M. C., Rutjes, F. P. J. T. Liquid-Phase Parahydrogen-Induced Polarization (PHIP) with Ligand-Capped Platinum Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 13313–13319.
113. Glöggl, S., Grunfeld, A. M., Ertas, Y. N., McCormick, J., Wagner, S., Schleker, P. P. M., Bouchard, L.-S. A Nanoparticle Catalyst for Heterogeneous Phase Para-Hydrogen-Induced Polarization in Water // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 2452–2456.
114. Glöggl, S., Grunfeld, A. M., Ertas, Y. N., McCormick, J., Wagner, S., Bouchard, L.-S. Surface ligand-directed pair-wise hydrogenation for heterogeneous phase hyperpolarization // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – N. 3. – P. 605–608.
115. Wang, W., Xu, J., Zhao, Y., Qi, G., Wang, Q., Wang, C., Li, J., Deng, F. Facet dependent pairwise addition of hydrogen over Pd nanocrystal catalysts revealed via NMR using para-hydrogen-induced polarization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – N. 14. – P. 9349–9353.
116. Hunger, M. In situ flow MAS NMR spectroscopy: State of the art and applications in heterogeneous catalysis // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 2008. – V. 53. – N. 3. – P. 105–127.
117. Henning, H., Dyballa, M., Scheibe, M., Klemm, E., Hunger, M. In situ CF MAS NMR study of the pairwise incorporation of parahydrogen into olefins on rhodium-containing zeolites Y // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 555. – P. 258–262.
118. Arzumanov, S. S., Stepanov, A. G. Parahydrogen-Induced Polarization Detected with Continuous Flow Magic Angle Spinning NMR // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 2888–2892.

119. Kiryutin, A. S., Yurkovskaya, A. V., Kaptein, R., Vieth, H.-M., Ivanov, K. L. Evidence for Coherent Transfer of para-Hydrogen-Induced Polarization at Low Magnetic Fields // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 2514–2519.
120. Eisenschmid, T. C., McDonald, J., Eisenberg, R., Lawler, R. G. INEPT in a Chemical Way. Polarization Transfer from Parahydrogen to ^{31}P by Oxidative Addition and Dipolar Relaxation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – N. 18. – P. 7267–7269.
121. Barkemeyer, J., Haake, M., Bargon, J. Hetero-NMR Enhancement via Parahydrogen Labeling // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – N. 10. – P. 2927–2928.
122. Kuhn, L. T., Bommerich, U., Bargon, J. Transfer of Parahydrogen-Induced Hyperpolarization to ^{19}F // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 3521–3526.
123. Duckett, S. B., Newell, C. L., Eisenberg, R. More than INEPT: Parahydrogen and INEPT+ Give Unprecedented Resonance Enhancement to ^{13}C by Direct ^1H Polarization Transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 1156–1157.
124. Haake, M., Natterer, J., Bargon, J. Efficient NMR Pulse Sequences to Transfer the Parahydrogen-Induced Polarization to Hetero Nuclei // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N. 36. – P. 8688–8691.
125. Goldman, M., Jóhannesson, H. Conversion of a proton pair para order into ^{13}C polarization by rf irradiation, for use in MRI // *C. R. Physique.* – 2005. – V. 6. – N. 4–5. – P. 575–581.
126. Kadlecěk, S., Emami, K., Ishii, M., Rizi, R. Optimal transfer of spin-order between a singlet nuclear pair and a heteronucleus // *J. Magn. Reson.* – 2010. – V. 205. – N. 1. – P. 9–13.
127. Cai, C., Coffey, A. M., Shchepin, R. V., Chekmenev, E. Y., Waddell, K. W. Efficient Transformation of Parahydrogen Spin Order into Heteronuclear Magnetization // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117. – P. 1219–1224.
128. DeVience, S. J., Walsworth, R. L., Rosen, M. S. Preparation of Nuclear Spin Singlet States Using Spin-Lock Induced Crossing // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 111. – P. 173002.
129. Eills, J., Stevanato, G., Bengs, C., Glögler, S., Elliott, S. J., Alonso-Valdesueiro, J., Pileio, G., Levitt, M. H. Singlet order conversion and parahydrogen-induced hyperpolarization of ^{13}C nuclei in near-equivalent spin systems // *J. Magn. Reson.* – 2017. – V. 274. – P. 163–172.
130. Stevanato, G., Eills, J., Bengs, C., Pileio, G. A pulse sequence for singlet to heteronuclear magnetization transfer: S2hM // *J. Magn. Reson.* – 2017. – V. 277. – P. 169–178.

131. Pravdivtsev, A. N., Yurkovskaya, A. V., Lukzen, N. N., Ivanov, K. L., Vieth, H.-M. Highly Efficient Polarization of Spin-1/2 Insensitive NMR Nuclei by Adiabatic Passage through Level Anticrossings // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V. 5. – P. 3421–3426.
132. Stevanato, G. Alternating Delays Achieve Polarization Transfer (ADAPT) to heteronuclei in PHIP experiments // *J. Magn. Reson.* – 2017. – V. 274. – P. 148–162.
133. Bär, S., Lange, T., Leibfritz, D., Hennig, J., Elverfeldt, D. Von, Hövener, J. B. On the spin order transfer from parahydrogen to another nucleus // *J. Magn. Reson.* – 2012. – V. 225. – P. 25–35.
134. Jóhannesson, H., Axelsson, O., Karlsson, M. Transfer of para-hydrogen spin order into polarization by diabatic field cycling // *C. R. Physique.* – 2004. – V. 5. – P. 315–324.
135. Goldman, M., Jóhannesson, H., Axelsson, O., Karlsson, M. Design and implementation of ^{13}C hyper polarization from para-hydrogen, for new MRI contrast agents // *C. R. Chimie.* – 2006. – V. 9. – P. 357–363.
136. Cavallari, E., Carrera, C., Boi, T., Aime, S., Reineri, F. Effects of Magnetic Field Cycle on the Polarization Transfer from Parahydrogen to Heteronuclei through Long-Range J-Couplings // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – V. 119. – N. 31. – P. 10035–10041.
137. Bommerich, U., Trantschel, T., Mulla-Osman, S., Buntkowsky, G., Bargon, J., Bernarding, J. Hyperpolarized ^{19}F -MRI: parahydrogen-induced polarization and field variation enable ^{19}F -MRI at low spin density // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 10309–10312.
138. Bales, L. B., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Kovtunova, L. M., Bukhtiyarov, A. V., Feldman, M. A., Bukhtiyarov, V. I., Chekmenev, E. Y., Koptyug, I. V., Goodson, B. M. Aqueous, Heterogeneous para-Hydrogen-Induced ^{15}N Polarization // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 15304–15309.
139. Golman, K., Olsson, L. E., Axelsson, O., Månsson, S., Karlsson, M., Petersson, J. S. Molecular imaging using hyperpolarized ^{13}C // *Br. J. Radiol.* – 2003. – V. 76. – P. S118–S127.
140. Bhattacharya, P., Harris, K., Lin, A. P., Mansson, M., Norton, V. A., Perman, W. H., Weitekamp, D. P., Ross, B. D. Ultra-fast three dimensional imaging of hyperpolarized ^{13}C in vivo // *MAGMA.* – 2005. – V. 18. – P. 245–256.
141. Olsson, L. E., Chai, C.-M., Axelsson, O., Karlsson, M., Golman, K., Petersson, J. S. MR Coronary Angiography in Pigs With Intraarterial Injections of a Hyperpolarized ^{13}C Substance // *Magn. Reson. Med.* – 2006. – V. 55. – N. 4. – P. 731–737.

142. Magnusson, P., Johansson, E., Månsson, S., Petersson, J. S., Chai, C.-M., Hansson, G., Axelsson, O., Golman, K. Passive Catheter Tracking During Interventional MRI Using Hyperpolarized ^{13}C // *Magn. Reson. Med.* – 2007. – V. 57. – N. 6. – P. 1140–1147.
143. Bhattacharya, P., Chekmenev, E. Y., Perman, W. H., Harris, K. C., Lin, A. P., Norton, V. A., Tan, C. T., Ross, B. D., Weitekamp, D. P. Towards hyperpolarized ^{13}C -succinate imaging of brain cancer // *J. Magn. Reson.* – 2007. – V. 186. – N. 1. – P. 150–155.
144. Zacharias, N. M., Chan, H. R., Sailasuta, N., Ross, B. D., Bhattacharya, P. Real-Time Molecular Imaging of Tricarboxylic Acid Cycle Metabolism in Vivo by Hyperpolarized 1- ^{13}C Diethyl Succinate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 934–943.
145. Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Chekmenev, E. Y. PASADENA Hyperpolarized ^{13}C Phospholactate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 3957–3960.
146. Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Chekmenev, E. Y. Parahydrogen Induced Polarization of 1- ^{13}C -Phospholactate- d_2 for Biomedical Imaging with >30,000,000-fold NMR Signal Enhancement in Water // *Anal. Chem.* – 2014. – V. 86. – P. 5601–5605.
147. Shchepin, R. V., Pham, W., Chekmenev, E. Y. Dephosphorylation and biodistribution of 1- ^{13}C -phospholactate in vivo // *J. Label. Compd. Radiopharm.* – 2014. – V. 57. – P. 517–524.
148. Trantzschel, T., Bernarding, J., Plaumann, M., Lego, D., Gutmann, T., Ratajczyk, T., Dillenberger, S., Buntkowsky, G., Bargon, J., Bommerich, U. Parahydrogen induced polarization in face of keto–enol tautomerism: proof of concept with hyperpolarized ethanol // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 5601–5604.
149. Reineri, F., Boi, T., Aime, S. ParaHydrogen Induced Polarization of ^{13}C carboxylate resonance in acetate and pyruvate // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 5858.
150. Soon, P. C., Xu, X., Zhang, B., Gruppi, F., Canary, J. W., Jerschow, A. Hyperpolarization of amino acid precursors to neurotransmitters with parahydrogen induced polarization // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 46. – P. 5304–5306.
151. Glöggler, S., Wagner, S., Bouchard, L.-S. Hyperpolarization of amino acid derivatives in water for biological applications // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – P. 4261–4266.
152. Cerutti, E., Viale, A., Nervi, C., Gobetto, R., Aime, S. The Role of the Amino Protecting Group during Parahydrogenation of Protected Dehydroamino Acids // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V. 119. – N. 46. – P. 11271–11279.

153. Lego, D., Plaumann, M., Trantzschel, T., Bargon, J., Scheich, H., Buntkowsky, G., Gutmann, T., Sauer, G., Bernarding, J., Bommerich, U. Parahydrogen-induced polarization of carboxylic acids: a pilot study of valproic acid and related structures // *NMR Biomed.* – 2014. – V. 27. – P. 810–816.
154. Trantzschel, T., Plaumann, M., Bernarding, J., Lego, D., Ratajczyk, T., Dillenberger, S., Buntkowsky, G., Bargon, J., Bommerich, U. Application of Parahydrogen-Induced Polarization to Unprotected Dehydroamino Carboxylic Acids // *Appl. Magn. Reson.* – 2013. – V. 44. – P. 267–278.
155. Körner, M., Sauer, G., Heil, A., Nasu, D., Empting, M., Tietze, D., Voigt, S., Weidler, H., Gutmann, T., Avrutina, O., Kolmar, H., Ratajczyk, T., Buntkowsky, G. PHIP-label: parahydrogen-induced polarization in propargylglycine-containing synthetic oligopeptides // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 7839–7841.
156. Sauer, G., Nasu, D., Tietze, D., Gutmann, T., Englert, S., Avrutina, O., Kolmar, H., Buntkowsky, G. Effective PHIP Labeling of Bioactive Peptides Boosts the Intensity of the NMR Signal // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 12941–12945.
157. Reineri, F., Santelia, D., Viale, A., Cerutti, E., Poggi, L., Tichy, T., Premkumar, S. S. D., Gobetto, R., Aime, S. Para-hydrogenated Glucose Derivatives as Potential ^{13}C -Hyperpolarized Probes for Magnetic Resonance Imaging // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 32. – P. 7186–7193.
158. Roth, M., Bargon, J., Spiess, H. W., Koch, A. Parahydrogen induced polarization of barbituric acid derivatives: ^1H hyperpolarization studies // *Magn. Reson. Chem.* – 2008. – V. 46. – P. 713–717.
159. Barskiy, D. A., Coffey, A. M., Nikolaou, P., Mikhaylov, D. M., Goodson, B. M., Branca, R. T., Lu, G. J., Shapiro, M. G., Telkki, V.-V., Zhivonitko, V. V., Koptuyug, I. V., Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Bukhtiyarov, V. I., Rosen, M. S., Barlow, M. J., Safavi, S., Hall, I. P., Schröder, L., Chekmenev, E. Y. NMR Hyperpolarization Techniques of Gases // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 725–751.
160. Kovtunov, K. V., Truong, M. L., Barskiy, D. A., Koptuyug, I. V., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Chekmenev, E. Y. Long-Lived Spin States for Low-Field Hyperpolarized Gas MRI // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 14629–14632.
161. Barskiy, D. A., Kovtunov, K. V., Gerasimov, E. Y., Phipps, M. A., Salnikov, O. G., Coffey, A. M., Kovtunova, L. M., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, V. I., Koptuyug, I. V., Chekmenev, E. Y. 2D Mapping of NMR Signal Enhancement and Relaxation for Heterogeneously Hyperpolarized Propane Gas // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 10038–10046.
162. Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Romanov, A. S., Feldman, M. A., Coffey, A. M., Kovtunov, K. V., Koptuyug, I. V., Chekmenev, E. Y. NMR Spin-Lock Induced Crossing (SLIC) Dispersion and

Long-Lived Spin States of Gaseous Propane at Low Magnetic Field (0.05 T) // *J. Magn. Reson.* – 2017. – V. 276. – P. 78–85.

163. Burueva, D. B., Romanov, A. S., Salnikov, O. G., Zhivonitko, V. V., Chen, Y.-W., Barskiy, D. A., Chekmenev, E. Y., Hwang, D. W., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. Extending the Lifetime of Hyperpolarized Propane Gas through Reversible Dissolution // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 4481–4487.

164. Kovtunov, K. V., Zhivonitko, V. V., Skovpin, I. V., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Koptyug, I. V. Toward Continuous Production of Catalyst-Free Hyperpolarized Fluids Based on Biphasic and Heterogeneous Hydrogenations with Parahydrogen // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 22887–22893.

165. Salnikov, O. G., Barskiy, D. A., Coffey, A. M., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Efficient Batch-Mode Parahydrogen-Induced Polarization of Propane // *ChemPhysChem.* – 2016. – V. 17. – P. 3395–3398.

166. Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Waddell, K. W., Koptyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Demonstration of Heterogeneous Parahydrogen Induced Polarization Using Hyperpolarized Agent Migration from Dissolved Rh(I) Complex to Gas Phase // *Anal. Chem.* – 2014. – V. 86. – P. 6192–6196.

167. Ardenkjær-Larsen, J. H., Fridlund, B., Gram, A., Hansson, G., Hansson, L., Lerche, M. H., Servin, R., Thaning, M., Golman, K. Increase in signal-to-noise ratio of >10,000 times in liquid-state NMR // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2003. – V. 100. – N. 18. – P. 10158–10163.

168. Ardenkjaer-Larsen, J. H. On the present and future of dissolution-DNP // *J. Magn. Reson.* – 2016. – V. 264. – P. 3–12.

169. Goodson, B. M. Nuclear Magnetic Resonance of Laser-Polarized Noble Gases in Molecules, Materials, and Organisms // *J. Magn. Reson.* – 2002. – V. 155. – P. 157–216.

170. Smith, M. B., March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* / Smith, M. B., March, J. – Wiley: Hoboken, New Jersey, 2007.–2374 c.

171. Claus, P. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds // *Top. Catal.* – 1998. – V. 5. – P. 51–62.

172. Ponec, V. On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones // *Appl. Catal. A Gen.* – 1997. – V. 149. – P. 27–48.

173. Touroude, R. Catalytic Behavior of Group VIII Transition Metals in the Deuterium-Acrolein Reaction // *J. Catal.* – 1980. – V. 65. – P. 110–120.

174. Birchem, T., Pradier, C. M., Berthier, Y., Cordier, G. Reactivity of 3-Methyl-Crotonaldehyde on Pt(111) // *J. Catal.* – 1994. – V. 146. – P. 503–510.
175. Delbecq, F., Sautet, P. Competitive C=C and C=O Adsorption of α - β Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation With the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach // *J. Catal.* – 1995. – V. 152. – P. 217–236.
176. Pradier, C. M., Birchem, T., Berthier, Y., Cordier, G. Hydrogenation of 3-methyl-butenal on Pt(110); comparison with Pt(111) // *Catal. Letters.* – 1994. – V. 29. – N. 3–4. – P. 371–378.
177. Topsøe, H. *Hydrotreating Catalysis* / H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. – Catalysis. Catalysis-Science and Technology. – 1996. – V. 11. – P. 1–269.
178. Prins, R., De Beer, V. H. J., Somorjai, G. A. Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co—Mo Hydrodesulfurization Catalysts // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1989. – V. 31. – N. 1–2. – P. 1–41.
179. Hensen, E. J. M., Kooyman, P. J., van der Meer, Y., van der Kraan, A. M., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., van Santen, R. A. The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles // *J. Catal.* – 2001. – V. 199. – N. 2. – P. 224–235.
180. Helveg, S., Lauritsen, J. V., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Nørskov, J. K., Clausen, B. S., Topsøe, H., Besenbacher, F. Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – N. 5. – P. 951–954.
181. Lauritsen, J. V., Nyberg, M., Nørskov, J. K., Clausen, B. S., Topsøe, H., Lægsgaard, E., Besenbacher, F. Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy // *J. Catal.* – 2004. – V. 224. – N. 1. – P. 94–106.
182. Nikulshin, P. A., Ishutenko, D. I., Mozhaev, A. A., Maslakov, K. I., Pimerzin, A. A. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* – 2014. – V. 312. – P. 152–169.
183. Byskov, L. S., Nørskov, J. K., Clausen, B. S., Topsøe, H. Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles // *Catal. Letters.* – 2000. – V. 64. – N. 2–4. – P. 95–99.
184. Bollinger, M. V., Lauritsen, J. V., Jacobsen, K. W., Nørskov, J. K., Helveg, S., Besenbacher, F. One-Dimensional Metallic Edge States in MoS₂ // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – N. 19. – P. 196803.
185. Hargreaves, A. E., Ross, J. R. H. An Investigation of the Mechanism of the Hydrodesulfurization of Thiophene over Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts. II. The Effect of Promotion by Cobalt on the C-S

Bond Cleavage and Double-bond Hydrogenation/Dehydrogenation Activities of Tetrahydrothiophene // *J. Catal.* – 1979. – V. 56. – N. 3. – P. 363–376.

186. McCarty, K. F., Schrader, G. L. Deuterodesulfurization of Thiophene: An Investigation of the Reaction Mechanism // *J. Catal.* – 1987. – V. 103. – P. 261–269.

187. Hensen, E. J. M., Vissenberg, M. J., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., van Santen, R. A. Kinetics and Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported Transition Metal Sulfides // *J. Catal.* – 1996. – V. 163. – P. 429–435.

188. Wang, H., Iglesia, E. Mechanism and Site Requirements of Thiophene Hydrodesulfurization Catalyzed by Supported Pt Clusters // *ChemCatChem.* – 2011. – V. 3. – N. 7. – P. 1166–1175.

189. Lipsch, J. M. J. G., Schuit, G. C. A. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst. III. Catalytic properties // *J. Catal.* – 1969. – V. 15. – N. 2. – P. 179–189.

190. Stanislaus, A., Cooper, B. H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1994. – V. 36. – N. 1. – P. 75–123.

191. Cooper, B. H., Donnis, B. B. L. Aromatic saturation of distillates: an overview // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – V. 137. – N. 2. – P. 203–223.

192. Kehoe, J. P. G., Butt, J. B. Kinetics of Benzene Hydrogenation by Supported Nickel at Low Temperature // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* – 1972. – V. 22. – N. 1. – P. 23–30.

193. Tetenyi, P., Paal, Z. Investigations on the Mechanism of Benzene Hydrogenation; a Radiotracer Study. Part II. Discussion of the Reaction Mechanism // *Zeitschrift fur Phys. Chemie Neue Folge.* – 1972. – V. 80. – P. 63–70.

194. Saeys, M., Reyniers, M.-F., Neurock, M., Marin, G. B. Ab Initio Reaction Path Analysis of Benzene Hydrogenation to Cyclohexane on Pt(111) // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 6. – P. 2064–2073.

195. Mittendorfer, F., Hafner, J. Hydrogenation of Benzene on Ni(111)–A DFT study // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – N. 51. – P. 13299–13305.

196. Saeys, M., Thybaut, J. W., Neurock, M., Marin, G. B. Kinetic models for catalytic reactions from first principles: benzene hydrogenation // *Mol. Phys.* – 2004. – V. 102. – N. 3. – P. 267–272.

197. Akhmadullina, N. S., Cherkashina, N. V., Kozitsyna, N. Y., Stolarov, I. P., Perova, E. V., Gekhman, A. E., Nefedov, S. E., Vargaftik, M. N., Moiseev, I. I. Synthesis of palladium(II) 3d-metal(II) paddlewheel acetate-bridged heterodimetallic complexes: Unexpected catalysis by water molecules // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – N. 6. – P. 1943–1951.

198. Corma, A., Concepción, P., Boronat, M., Sabater, M. J., Navas, J., Yacaman, M. J., Larios, E., Posadas, A., López-Quintela, M. A., Buceta, D., Mendoza, E., Guilera, G., Mayoral, A. Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity // *Nat. Chem.* – 2013. – V. 5. – P. 775–781.
199. Fedorov, A., Liu, H.-J., Lo, H.-K., Copéret, C. Silica-Supported Cu Nanoparticle Catalysts for Alkyne Semihydrogenation: Effect of Ligands on Rates and Selectivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 16502–16507.
200. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. – Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, 1992.
201. Shchepin, R. V., Barskiy, D. A., Coffey, A. M., Manzanera Esteve, I. V., Chekmenev, E. Y. Efficient Synthesis of Molecular Precursors for Para-hydrogen-Induced Polarization of Ethyl Acetate-1-¹³C and Beyond // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 6071–6074.
202. Günther, H., Jikeli, G. ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Cyclic Monoenes: Hydrocarbons, Ketones, Heterocycles, and Benzo Derivatives // *Chem. Rev.* – 1976. – V. 77. – N. 4. – P. 599–637.
203. Garbisch, Jr., E. W., Griffith, M. G. Proton Couplings in Cyclohexane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – N. 23. – P. 6543–6544.
204. Chertkov, V. A., Sergeyev, N. M. ¹³C-¹H Coupling Constants in Cyclohexane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – N. 20. – P. 6750–6752.
205. Korver, P. K., van der Haak, P. J., Steinberg, H., de Boer, T. J. Proton Magnetic Resonance Spectra of the Dihydrofurans and Dihydrothiophenes // *RECUEIL.* – 1965. – V. 84. – P. 129–136.
206. Chertkov, A. V., Shestakova, A. K., Chertkov, V. A. Synthesis and NMR spectra of tetrahydrofuran-2-¹³C // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2012. – V. 48. – N. 3. – P. 412–421.
207. Iwasita, T., Pastor, E. A. *in situ* FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum // *Electrochim. Acta.* – 1994. – V. 39. – N. 4. – P. 531–537.
208. Gaba, R., Bhandari, M., Kakkar, R. Adsorption studies of acetaldehyde on TiO₂ nanosurface // *Adv. Mater. Lett.* – 2013. – V. 4. – N. 10. – P. 769–778.
209. Kennedy, G., Baker, L. R., Somorjai, G. A. Selective Amplification of C=O Bond Hydrogenation on Pt/TiO₂: Catalytic Reaction and Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Studies of Crotonaldehyde Hydrogenation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 3405–3408.

210. Brown, N. F., Barteau, M. A. Reactions of Unsaturated Oxygenates on Rhodium(111) as Probes of Multiple Coordination of Adsorbates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – N. 13. – P. 4258–4265.
211. Houtman, C. J., Barteau, M. A. Divergent Pathways of Acetaldehyde and Ethanol Decarbonylation on the Rh(111) Surface // *J. Catal.* – 1991. – V. 130. – N. 2. – P. 528–546.
212. Wentrup, C., Blanch, R., Briehl, H., Gross, G. Benzyne, Cyclohexyne, and 3-Azacyclohexyne and the Problem of Cycloalkyne versus Cycloalkylideneketene Genesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – N. 6. – P. 1874–1880.
213. Bennett, M. A., Schwemlein, H. P. Metal Complexes of Small Cycloalkynes and Arynes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1989. – V. 28. – P. 1296–1320.
214. Saeys, M., Reyniers, M.-F., Neurock, M., Marin, G. B. Adsorption of cyclohexadiene, cyclohexene and cyclohexane on Pt(111) // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600. – P. 3121–3134.
215. Koel, B. E., Blank, D. A., Carter, E. A. Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1998. – V. 131. – P. 39–53.
216. Xu, C., Tsai, Y.-L., Koel, B. E. Adsorption of Cyclohexane and Benzene on Ordered Sn/Pt(111) Surface Alloys // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 585–593.
217. Saeys, M., Reyniers, M.-F., Marin, G. B., Neurock, M. Density functional study of the adsorption of 1,4-cyclohexadiene on Pt(111): origin of the C–H stretch red shift // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 513. – P. 315–327.
218. Saeys, M., Reyniers, M.-F., Marin, G. B., Neurock, M. Density Functional Study of Benzene Adsorption on Pt(111) // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – N. 30. – P. 7489–7498.
219. Larichev, Y. V., Netskina, O. V., Komova, O. V., Simagina, V. I. Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35. – N. 13. – P. 6501–6507.
220. Oltedal, V. M., Børve, K. J., Sæthre, L. J., Thomas, T. D., Bozek, J. D., Kukk, E. Carbon 1s photoelectron spectroscopy of six-membered cyclic hydrocarbons // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 4254–4259.
221. Rosillo-Calle, F. A review of biomass energy – shortcomings and concerns // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2016. – V. 91. – N. 7. – P. 1933–1945.
222. Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 199. – N. 2. – P. 147–190.

223. Tuteja, J., Choudhary, H., Nishimura, S., Ebitani, K. Direct Synthesis of 1,6-Hexanediol from HMF over a Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst using Formic Acid as Hydrogen Source // *ChemSusChem*. – 2014. – V. 7. – P. 96–100.
224. Chidambaram, M., Bell, A. T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. – N. 7. – P. 1253–1262.
225. Kwon, Y., Birdja, Y. Y., Raoufmoghaddam, S., Koper, M. T. M. Electrocatalytic Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural in Acidic Solution // *ChemSusChem*. – 2015. – V. 8. – P. 1745–1751.
226. Sitthisa, S., Resasco, D. E. Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni // *Catal. Letters*. – 2011. – V. 141. – P. 784–791.
227. Merat, N., Godawa, C., Gaset, A. High Selective Production of Tetrahydrofurfuryl Alcohol: Catalytic Hydrogenation of Furfural and Furfuryl Alcohol // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 1990. – V. 48. – N. 2. – P. 145–159.
228. Godawa, C., Gaset, A., Kalck, P., Maire, Y. Mise en oeuvre d'un catalyseur actif pour l'hydrogenation selective du furanne en tetrahydrofuranne // *J. Mol. Catal.* – 1986. – V. 34. – N. 2. – P. 199–212.
229. Jackson, S. D., Canning, A. S., Vass, E. M., Watson, S. R. Carbon Laydown Associated with Furan Hydrogenation over Palladium/Zirconia // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – N. 22. – P. 5489–5494.
230. Wang, S., Vorotnikov, V., Vlachos, D. G. A DFT study of furan hydrogenation and ring opening on Pd(111) // *Green Chem.* – 2014. – V. 16. – N. 2. – P. 736–747.
231. Hlavathy, Z., Tétényi, P. Formation of surface adspecies at furan and tetrahydrofuran adsorption on the Pt surface studied by work function changes and Auger electron spectroscopy // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – N. 9. – P. 2026–2031.
232. Korchak, S. E., Ivanov, K. L., Yurkovskaya, A. V., Vieth, H.-M. Para-hydrogen induced polarization in multi-spin systems studied at variable magnetic field // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – N. 47. – P. 11146–11156.
233. Horiuchi, C. M., Medlin, J. W. Adsorption and Reactivity of 2,3-Dihydrofuran and 2,5-Dihydrofuran on Pd(111): Influence of the C=C Position on the Reactivity of Cyclic Ethers // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – N. 16. – P. 13320–13332.
234. Bargon, J., Kandels, J., Kating, P., Thomas, A., Woelk, K. NMR-detection of intermediates during homogeneous hydrogenation of dienes using parahydrogen // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – V. 31. – N. 40. – P. 5721–5724.

235. Bal'zhinimaev, B. S., Parmon, V. N. The Innovative Russian Approaches to Catalysts Design: New Generation of Fiberglass Catalysts // *Top. Catal.* – 2012. – V. 55. – P. 1289–1296.
236. Balzhinimaev, B. S., Paukshtis, E. A., Vanag, S. V., Suknev, A. P., Zagoruiko, A. N. Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection // *Catal. Today.* – 2010. – V. 151. – N. 1–2. – P. 195–199.
237. Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering* / Fogler, H. S. – Pearson Education, Inc.: Upper Saddle River, NJ, USA, 2006.–1080 c.
238. Bond, G. C., Sheridan, J. Studies in heterogeneous catalysis. Part 1.—The hydrogenation of methylacetylene // *Trans. Faraday Soc.* – 1952. – V. 48. – P. 651–658.
239. Marshall, R., Webb, G., Jackson, S. D., Lennon, D. Propyne hydrogenation: characteristics of a carbon-supported palladium catalyst that exhibits a kinetic discontinuity effect // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2005. – V. 226. – P. 227–230.
240. Kyriakou, G., Boucher, M. B., Jewell, A. D., Lewis, E. A., Lawton, T. J., Baber, A. E., Tierney, H. L., Flytzani-Stephanopoulos, M., Sykes, E. C. H. Isolated Metal Atom Geometries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations // *Science.* – 2012. – V. 335. – P. 1209–1212.
241. Zhang, X., Shi, H., Xu, B.-Q. Catalysis by Gold: Isolated Surface Au³⁺ Ions are Active Sites for Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene over Au/ZrO₂ Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – N. 43. – P. 7132–7135.
242. Vilé, G., Albani, D., Nachtegaal, M., Chen, Z., Dontsova, D., Antonietti, M., López, N., Pérez-Ramírez, J. A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 11265–11269.
243. Sohn, H., Camacho-Bunquin, J., Langeslay, R. R., Ignacio-de Leon, P. A., Niklas, J., Poluektov, O. G., Liu, C., Connell, J. G., Yang, D., Kropf, J., Kim, H., Stair, P. C., Ferrandon, M., Delferro, M. Isolated, well-defined organovanadium(III) on silica: single-site catalyst for hydrogenation of alkenes and alkynes // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 7325–7328.
244. Siau, W.-Y., Zhang, Y., Zhao, Y. Stereoselective Synthesis of Z-Alkenes // *Top. Curr. Chem.* – 2012. – V. 327. – P. 33–58.
245. Stambach, M. R., Thomas, D. J., Trimm, D. L., Wainwright, M. S. Hydrogenation of Ethyne over an Ion-Exchanged Copper on Silica Catalyst // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 58. – P. 209–217.
246. Wehrli, J. T., Thomas, D. J., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. Selective hydrogenation of propyne over an ion-exchanged copper on silica catalyst // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 66. – P. 199–208.

247. Koeppel, R. A., Wehrli, J. T., Wainwright, M. S., Trimm, D. L., Cant, N. W. Selective hydrogenation of C₄-alkynes over a copper on silica catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* – 1994. – V. 120. – P. 163–177.
248. Kuhn, L. T., Bargon, J. Transfer of Parahydrogen-Induced Hyperpolarization to Heteronuclei // *Top. Curr. Chem.* – 2007. – V. 276. – P. 25–68.
249. Phua, P.-H., Lefort, L., Boogers, J. A. F., Tristany, M., de Vries, J. G. Soluble iron nanoparticles as cheap and environmentally benign alkene and alkyne hydrogenation catalysts // *Chem. Commun.* – 2009. – N. 25. – P. 3747–3749.
250. Dzien, P., Kettunen, M. I., Marco-Rius, I., Serrao, E. M., Rodrigues, T. B., Larkin, T. J., Timm, K. N., Brindle, K. M. ¹³C Magnetic Resonance Spectroscopic Imaging of Hyperpolarized [1-¹³C, U-²H₅] Ethanol Oxidation can be Used to Assess Aldehyde Dehydrogenase Activity In Vivo // *Magn. Reson. Med.* – 2015. – V. 73. – P. 1733–1740.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. УЧЁТ РЕЛАКСАЦИИ 2,3-ДИГИДРОФУРАНА

Таблица 3. Времена спин-решёточной релаксации (T_1) для протонов 2,3-дигидрофурана в смеси с водородом (соотношение 1 : 3.1).

	№ группы	2	3	4	5
	T_1 , с	1.240 ± 0.003	0.911 ± 0.005	0.46 ± 0.01	0.529 ± 0.005

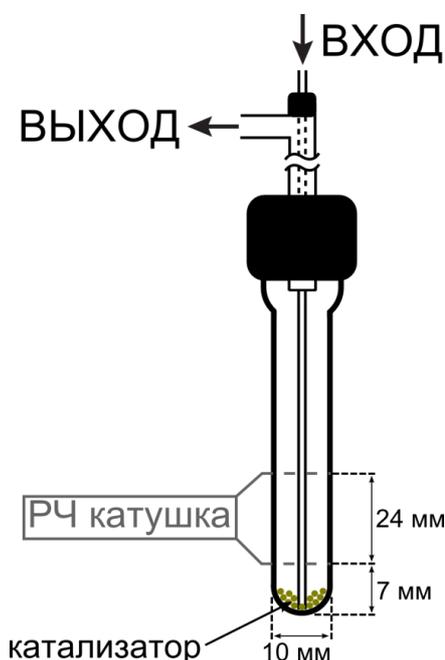


Рисунок 79. Схематическое изображение ампулы ЯМР, в которой проводится каталитическое гидрирование. Толщина стенок ампулы (~1 мм) не указана.

Для того чтобы оценить влияние релаксации на интенсивность сигналов ЯМР гиперполяризованного 2,3-дигидрофурана, вначале нужно рассмотреть геометрию ампулы ЯМР, в которой проводится каталитическое гидрирование (см. рисунок 79). Объём газа ниже чувствительной зоны датчика ЯМР (V_1) можно оценить как объём соответствующего цилиндра:

$$V_1 \approx (7 - 1) \cdot \pi \cdot (5 - 1)^2 = 300 \text{ мм}^3 = 0.30 \text{ мл} \quad (31)$$

Объём чувствительной зоны датчика ЯМР (V_2) можно рассчитать как

$$V_2 \approx 24 \cdot \pi \cdot (5 - 1)^2 = 1200 \text{ мм}^3 = 1.2 \text{ мл} \quad (32)$$

Газ поступает на дно ампулы ЯМР через тефлоновый капилляр и выходит через верхнюю часть ампулы. Гиперполяризованный 2,3-дигидрофуран образуется на поверхности катализатора.

Примем, что частицы катализатора находятся на дне ампулы ЯМР, хотя это и не совсем точно, так как некоторые частицы могут быть подняты выше газовым потоком (но учесть этот фактор нельзя без кардинального усложнения расчётов; более этого, в рамках поставленной задачи это и не требуется). Поскольку объёмная скорость потока газа $u = 2.5$ мл/с, перемещение молекул 2,3-ДГФ от катализатора до начала чувствительной зоны датчика ЯМР в среднем занимает $\tau_1 = V_1 / u = 0.30 / 2.5 = 0.12$ с. Сигнал ЯМР пропорционален ядерной спиновой поляризации. Отношение поляризации молекул, входящих в чувствительную зону датчика ЯМР (P_1) к их начальной поляризации (P_0) можно рассчитать по формуле

$$\frac{P_1}{P_0} = e^{-\tau_1/T_1} \quad (33)$$

Средняя поляризация молекул в чувствительной зоне датчика ЯМР (P_2) рассчитывается как [14]

$$P_2 = \frac{1}{V_2} \int_0^{V_2} P_1 \cdot e^{-t/T_1} dV = \frac{1}{V_2} \int_0^{V_2} P_1 \cdot e^{-V/(uT_1)} dV = \frac{uT_1 P_1}{V_2} (1 - e^{-V_2/(uT_1)}) \quad (34)$$

Следовательно,

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{uT_1}{V_2} (1 - e^{-V_2/(uT_1)}) \quad (35)$$

$$\frac{P_2}{P_0} = \frac{uT_1}{V_2} (1 - e^{-V_2/(uT_1)}) \cdot e^{-\tau_1/T_1} \quad (36)$$

Расчитанные отношения поляризаций для различных групп 2,3-дигидрофурана приведены в таблице 4.

Таблица 4. Отношения P_1/P_0 , P_2/P_1 и P_2/P_0 для различных протонов 2,3-дигидрофурана. Нормировка отношения P_2/P_0 проводилась по отношению к поляризации протонов группы 2 2,3-ДГФ.

№ группы	P_1/P_0	P_2/P_1	P_2/P_0	P_2/P_0 (нормированное)
2	0.91	0.83	0.75	1
3	0.88	0.78	0.68	0.91
4	0.77	0.62	0.48	0.64
5	0.80	0.66	0.52	0.70

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица 5. Массовое содержание, количество поверхностных атомов и размер частиц металла для нанесённых металлических катализаторов.

Катализатор	Содержание металла, масс. %	Количество поверхностных атомов металла, мкмоль/г	Размер частиц, нм
Pt/Al ₂ O ₃	0.8	44.7	0.8
Pt/TiO ₂		22.9	2.0
Pt/SiO ₂		21.4	1.8
Pt/ZrO ₂		38.4	1.2
Pd/Al ₂ O ₃	0.9	56.8	1.5
Pd/TiO ₂		20.2	1.5
Pd/SiO ₂		25.4	2.4
Pd/ZrO ₂		28.4	1.8
Rh/TiO ₂	1.0	–	0.9
Pd-Sn/Al ₂ O ₃	1.0 (Pd), 0.9 (Sn)	–	–
Pd-Sn/TiO ₂	1.0 (Pd), 0.9 (Sn)	–	–
Pd-Zn/Al ₂ O ₃	1.0 (Pd), 1.6 (Zn)	–	–
Pd-Zn/TiO ₂	1.0 (Pd), 1.6 (Zn)	–	–
Pd-Pb/Al ₂ O ₃	1.0 (Pd), 0.5 (Pb)	–	–
Pd-Pb/TiO ₂	1.0 (Pd), 0.5 (Pb)	–	–
Pd-Ag/Al ₂ O ₃	0.9 (Pd), 0.9 (Ag)	–	–
Pd-Au/Al ₂ O ₃	0.9 (Pd), 1.7 (Au)	–	–
Pd-Mn ³⁺ /Al ₂ O ₃	0.9 (Pd), 0.5 (Mn)	–	–

Таблица 6. Химический состав алюмосиликатного стекловолокна по данным элементного анализа.

Элемент	Si	O	Al	Na	K	Ca
Массовое содержание, %	44.6	52.7	1.7	0.15	0.09	0.18

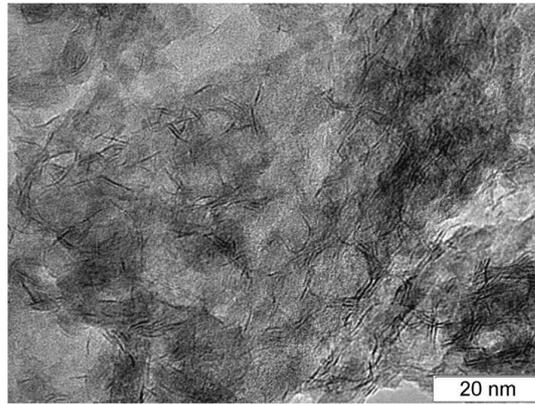


Рисунок 80. Изображение ПЭМ сульфидированного катализатора $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Чёрные нитевидные полосы соответствуют слоистой структуре наночастиц MoS_2 с различной высотой и длиной стека, равномерно распределённых по поверхности Al_2O_3 . Средняя длина стека 4.5 нм, среднее количество слоёв 1.9.

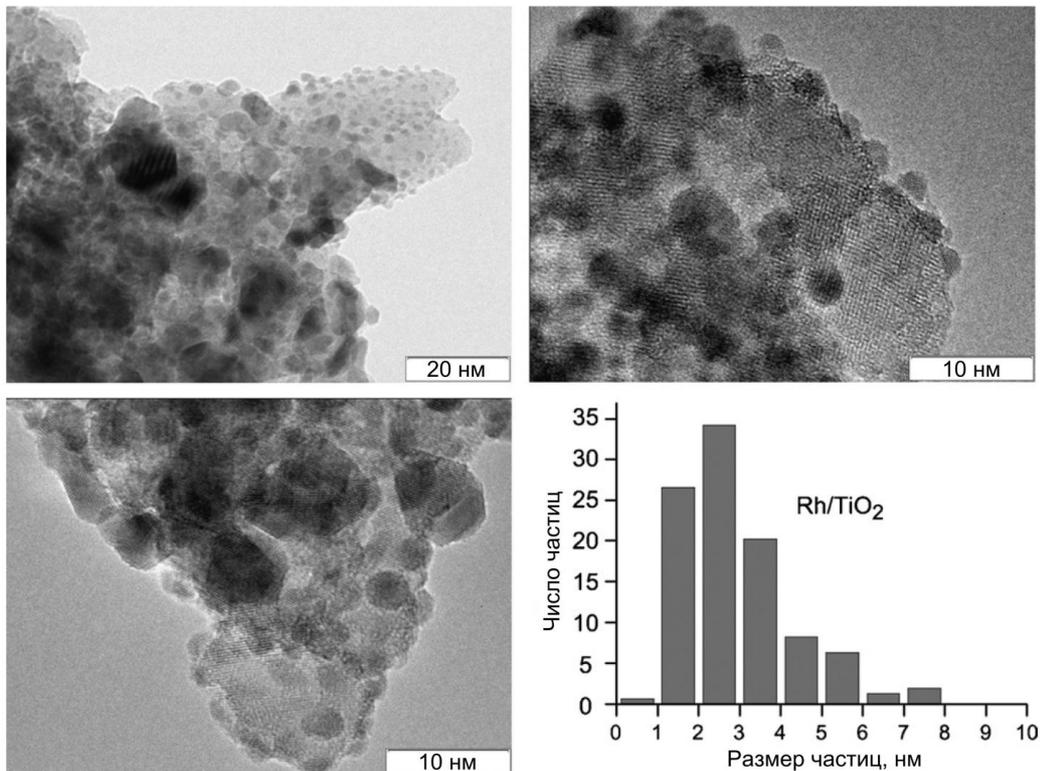


Рисунок 81. Изображения ПЭМ и распределение частиц по размеру для катализатора Rh/TiO_2 с содержанием металла 23.2%. Средний размер частиц 3 нм.

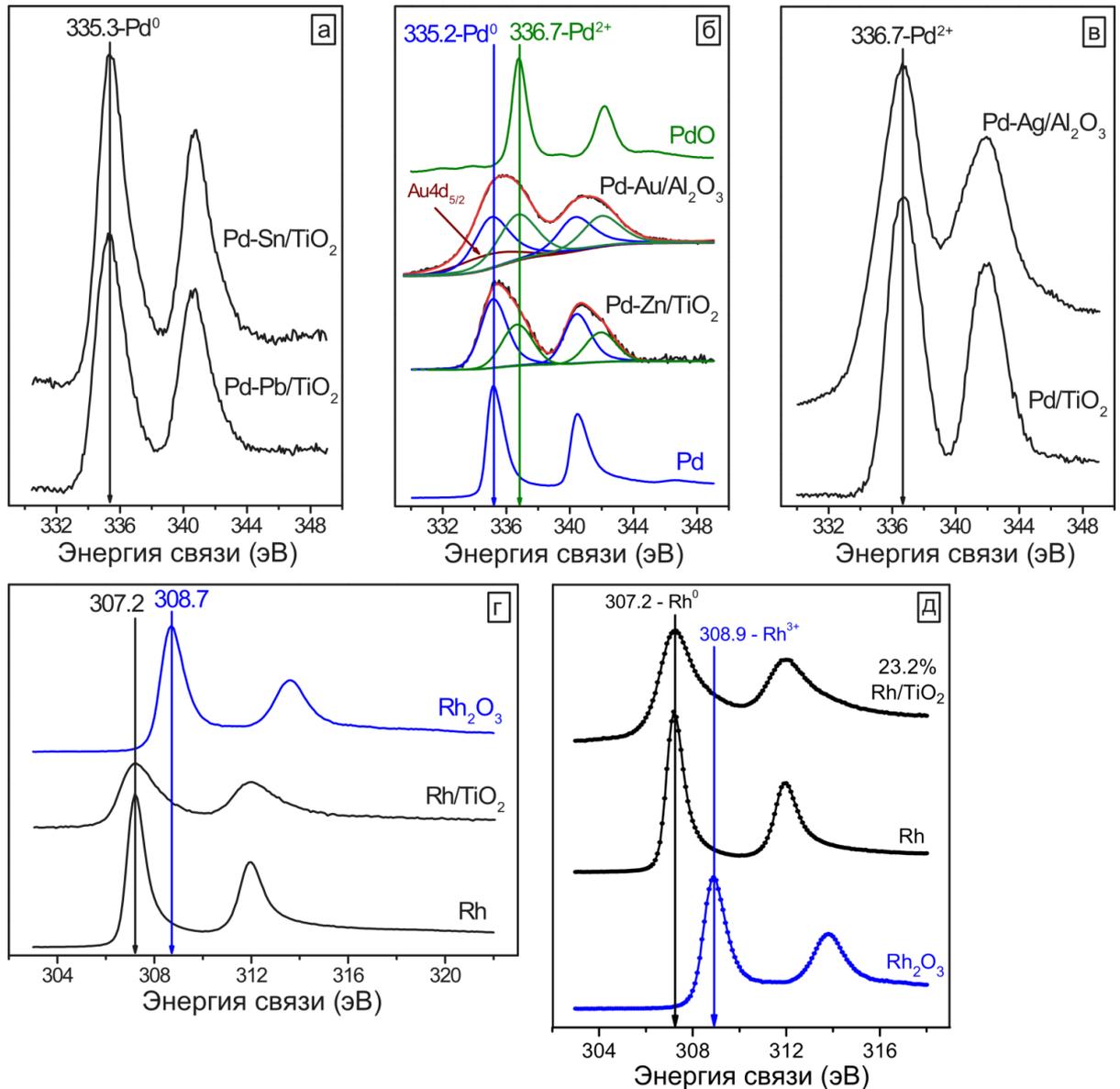


Рисунок 82. (а) Спектры Pd3d РФЭС катализаторов Pd-Pb/TiO₂ и Pd-Sn/TiO₂. Пик Pd 3d_{5/2} при 335.3 эВ соответствует металлическому палладию [200]. (б) Спектры Pd3d РФЭС катализаторов Pd-Zn/TiO₂ и Pd-Au/Al₂O₃ с металлическим Pd и PdO в качестве эталона. Пик Pd 3d_{5/2} при 335.2 эВ соответствует металлическому палладию, пик Pd 3d_{5/2} при 336.7 эВ соответствует Pd²⁺ [200]. (в) Спектры Pd3d РФЭС катализаторов Pd/TiO₂ и Pd-Ag/Al₂O₃. Пик Pd 3d_{5/2} при 336.7 эВ соответствует Pd²⁺ [200]. (г) Спектры Rh3d РФЭС 1%-го катализатора Rh/TiO₂ с металлическим Rh и Rh₂O₃ в качестве эталона. Пик Rh 3d_{5/2} при 307.2 эВ соответствует металлическому родию, пик Rh 3d_{5/2} при 308.7 эВ соответствует Rh³⁺ [200]. (д) Спектры Rh3d РФЭС 23.2%-го катализатора Rh/TiO₂ с металлическим Rh и Rh₂O₃ в качестве эталона. Пик Rh 3d_{5/2} при 307.2 эВ соответствует металлическому родию, пик Rh 3d_{5/2} при 308.9 эВ соответствует Rh³⁺ [200].

Таблица 7. Соотношение концентраций субстрата и H_2 в смесях, полученных барботированием водорода через жидкий субстрат.

Субстрат	Соотношение концентраций субстрата и H_2
Акролеин	1 : 1.8
Винилацетат	1 : 5.6
Кротоновый альдегид	1 : 24
Ацетон	1 : 3.1
Пропаналь	1 : 2.0
<i>n</i> -Пропанол	1 : 35
Тиофен	1 : 7.6
Бензол	1 : 6.7
Толуол	1 : 26
Циклогексен	1 : 7.4
1,3-Циклогексадиен	1 : 12.5
1,4-Циклогексадиен	1 : 10.3
2,3-Дигидрофуран	1 : 3.1
2,5-Дигидрофуран	1 : 3.8

Таблица 8. Некоторые условия проведения экспериментов по гетерогенному гидрированию.

Субстрат	Тип эксперимента	Катализаторы	Масса катализатора, мг	Температура реактора, °C
Акролеин	PASADENA	Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 , Pd/ Al_2O_3 , Pd/ SiO_2 , Pd/ TiO_2 , Pd-Sn/ Al_2O_3 , Pd-Sn/ TiO_2 , Pd-Zn/ Al_2O_3 , Pd-Zn/ TiO_2 , Pd-Pb/ Al_2O_3 , Pd-Pb/ TiO_2 , Pd-Ag/ Al_2O_3 , Pd-Au/ Al_2O_3 , Pd-Mn ³⁺ / Al_2O_3	30	100

		Rh/Al ₂ O ₃	14	130
		Rh/TiO ₂ , Rh ₂ O ₃ , Rh	30	130
	ALTADENA	Pd-Sn/Al ₂ O ₃	6	200
		Rh/Al ₂ O ₃	14	400
	PASADENA в жидкой фазе	Pd/TiO ₂	30	70
2-Бутин	PASADENA	Pd/TiO ₂	21	100
Винилацетат	PASADENA	Rh/TiO ₂	31	130
Кротоновый альдегид	PASADENA	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/SiO ₂ , Pd/TiO ₂	50	120
		Pt/TiO ₂ , Pd/SiO ₂ , Rh/Al ₂ O ₃ , Rh/TiO ₂ , Pd-Sn/TiO ₂	30	130
		Pt/ZrO ₂ , Pd/ZrO ₂ , Pd-Sn/Al ₂ O ₃	15	130
Ацетон	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/TiO ₂ , Pd/Al ₂ O ₃ , Rh/TiO ₂ , Rh/SiO ₂ , Pd-Sn/Al ₂ O ₃	30	130
Пропаналь	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂	30	130
		Pt/TiO ₂ , Pt/SiO ₂	30	120
	ALTADENA	Pt/TiO ₂ , Pt/SiO ₂	30	150–350
Пропилен	ALTADENA	MoS ₂	100	200–400
Тиофен	ALTADENA	MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	150	200–600
		Pt/TiO ₂	100	500
		Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	30	200–500
1,3-Бутадиен	ALTADENA	MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	30	500
Бензол	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	30	130
Толуол	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	30	130
Циклогексен	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	30	130
1,3-	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	30	130

Циклогексадиен				
1,4-Циклогексадиен	PASADENA	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	30	130
Фуран	PASADENA	Rh/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Pt/TiO ₂	30	130
2,3-Дигидрофуран	PASADENA	Rh/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Pt/TiO ₂	30	130
2,5-Дигидрофуран	PASADENA	Rh/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Pt/TiO ₂	30	130
Пропилен	PASADENA	Pt/Al ₂ O ₃	30	100
1,3-Бутадиен	PASADENA	Au/MWCNT	5	130
1-Бутин	PASADENA	Au/MWCNT	5	130
1-Бутин	ALTADENA	CuSiO ₂₋₇₀₀ , Cy ₃ P-CuSiO ₂₋₇₀₀	64-105	150-550
1-Бутен	ALTADENA	CuSiO ₂₋₇₀₀ , Cy ₃ P-CuSiO ₂₋₇₀₀	20-70	150-450
2-Бутин	ALTADENA	CuSiO ₂₋₇₀₀ , Cy ₃ P-CuSiO ₂₋₇₀₀	30-70	150-350
2-Бутин	ALTADENA	Rh/TiO ₂ , Pd/TiO ₂	5	100

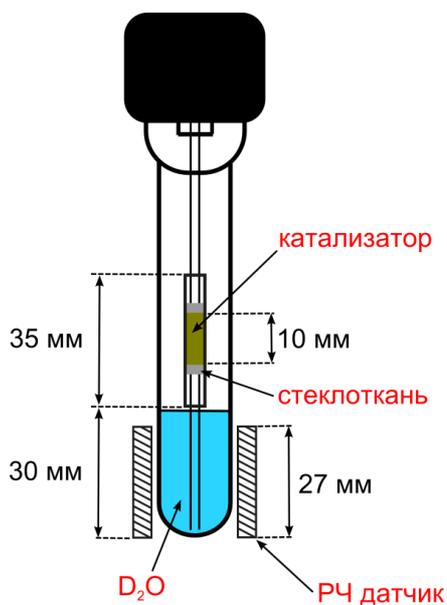


Рисунок 83. Схематическое изображение ампулы ЯМР в экспериментах по растворению гиперполяризованного этилацетата в воде или водном растворе щёлочи.

Таблица 9. Атомные отношения для образцов Rh/TiO₂ и TiO₂, пропитанных шестичленными циклическими углеводородами, рассчитанные по данным РФЭС.

Образец	Пропитка субстратом	Rh ³⁺ /Rh ⁰	C/Rh	Rh/Ti	C/Ti
Rh/TiO ₂	Без пропитки	0.35	4.98	0.06	0.30
	Бензол	0.38	3.85	0.06	0.22
	Циклогексен	0.36	9.73	0.06	0.60
	Циклогексан	0.37	9.83	0.06	0.61
	1,3-Циклогексадиен	0.40	35.79	0.07	2.34
	1,4-Циклогексадиен	0.42	11.98	0.06	0.68
TiO ₂	Без пропитки	–	–	–	0.26
	Бензол	–	–	–	0.48
	1,3-Циклогексадиен	–	–	–	0.95

Таблица 10. Данные по конверсии (*X*) и селективности (*S*) реакции гидрирования 2,3-дигидрофурана на катализаторах Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

Катализатор	<i>X</i> , %	<i>S</i> _{ТГФ} , %	<i>S</i> _{1-бутанол} , %
1% Rh/TiO ₂	3.8	100	0
10% Rh/TiO ₂	12	100	0
20% Rh/TiO ₂	14	100	0
1% Pd/TiO ₂	12	100	0
1% Pt/TiO ₂	2.9	100	0
10% Pt/TiO ₂	17	42	58

Таблица 11. Данные по конверсии (X) и селективности (S) реакции гидрирования 2,5-дигидрофурана на катализаторах Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂ при температуре 130 °С в потоке газовой смеси (2.5 мл/с).

Катализатор	X , %	$S_{2,3-дгф}$, %	$S_{ггф}$, %	$S_{1-бутанол}$, %
1% Rh/TiO ₂	54	71	29	0
10% Rh/TiO ₂	76	44	56	0
20% Rh/TiO ₂	76	47	53	0
1% Pd/TiO ₂	89	36	64	0
1% Pt/TiO ₂	29	50	50	0
10% Pt/TiO ₂	64	23	43	35

Таблица 12. Значения интенсивностей сигналов ЯМР, коэффициентов усиления, долей парности, конверсий и удельных каталитических активностей (TOF), определённые при гидрировании пропилена на катализаторе Pt/Al₂O₃ при использовании газовых смесей различного состава.

$p(C_3H_6) : p(H_2)$	1 : 4	1 : 3.5	1 : 3	1 : 2.5	1 : 2	1 : 1.5	1 : 1
$I_{ИПШЯ}$, отн. ед.	6.81	4.53	4.19	4.16	3.32	2.52	2.08
$I_{терм}$, отн. ед.	17.2	16.3	15.9	13.6	13.6	13.6	13.6
η	200.1	201.8	203.1	202.7	203.3	204.5	202.9
$\varphi_{парн}$, %	0.198	0.138	0.130	0.151	0.120	0.091	0.075
$X_{полн}$, %	87.8	90.4	88.4	77.6	80.5	79.4	74.4
$X_{парн}$, %	0.174	0.124	0.115	0.117	0.097	0.072	0.056
$TOF_{полн}$, с ⁻¹	27.0	27.8	27.2	23.9	24.8	24.5	22.9
$TOF_{парн} \times 10^2$, с ⁻¹	5.35	3.83	3.54	3.62	2.99	2.24	1.73

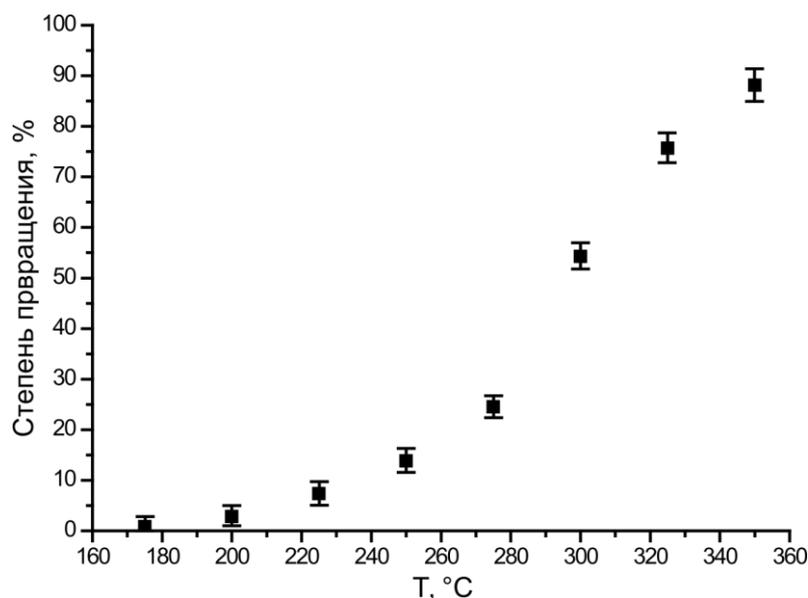


Рисунок 84. Зависимость степени превращения пропина в пропилен от температуры проведения реакции.

Таблица 13. Значения степени превращения пропина (X), констант скорости полного ($k_{\text{полн}}$) и парного ($k_{\text{парн}}$) гидрирования пропина и долей парности ($\varphi_{\text{парн}}$) присоединения водорода к пропилену на катализаторе Pd/Al-Si при различных температурах. Под полным гидрированием подразумевается сумма путей парного и непарного гидрирования пропина. Различие в значениях, рассчитанных по сигналам групп CH и CH₂ пропилена, связано с различной скоростью релаксации гиперполяризации этих протонов.

$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$k_{\text{полн}}, \text{c}^{-1}$	$\varphi_{\text{парн}}, \%$		$k_{\text{парн}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	
			CH	CH ₂	CH	CH ₂
350	88 ± 0.2	3.60 ± 0.07	0.100 ± 0.004	0.066 ± 0.003	36.1 ± 2.2	23.7 ± 1.6
325	75.6 ± 0.4	3.09 ± 0.13	0.116 ± 0.005	0.079 ± 0.004	35.8 ± 3.1	24.4 ± 2.2
300	54.3 ± 0.3	2.21 ± 0.07	0.181 ± 0.003	0.124 ± 0.003	40.0 ± 1.9	27.5 ± 1.5
275	24.5 ± 0.5	1.00 ± 0.05	0.312 ± 0.002	0.214 ± 0.002	31.2 ± 1.7	21.3 ± 1.2
250	13.8 ± 0.2	0.56 ± 0.01	0.323 ± 0.002	0.205 ± 0.002	18.1 ± 0.5	11.5 ± 0.3
225	7.3 ± 0.3	0.29 ± 0.01	0.292 ± 0.002	0.182 ± 0.002	8.69 ± 0.3	5.44 ± 0.2
200	2.8 ± 0.2	0.11 ± 0.01	0.386 ± 0.005	0.235 ± 0.005	4.41 ± 0.2	2.68 ± 0.1
175	0.8 ± 0.2	0.03 ± 0.01	0.500 ± 0.004	0.260 ± 0.004	1.7 ± 0.1	0.89 ± 0.3

Таблица 14. Значения максимальных теоретически возможных коэффициентов усиления сигнала ЯМР для экспериментов PASADENA с катализатором Au/MWCNT и 1,3-бутадиеном.

Соединение	1-Бутен			2-Бутен	Бутан	
	CH ₃	CH ₂	CH ₂ =	CH ₃	CH ₃	CH ₂
η	427	539	1090	220	185	244

Таблица 15. Сравнение результатов, полученных в гидрировании 1-бутина параводородом на Cu/SiO₂₋₇₀₀ в двух тестах при 350 °С и потоке 3.8 мл/с. Между тестами катализатор держали в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение ~4.5 часов.

№ теста	X, %	S _{1-бутен} , %	S _{2-бутен} , %	S _{бутан} , %	ε		φ _{парн} , %	
					CH	CH ₂	CH	CH ₂
1	81	98.5	1.1	0.4	25	13	0.18	0.09
2	13	100	0	0	120	56	0.85	0.41

Таблица 16. Результаты, полученные в гидрировании 1-бутена параводородом на Cu/SiO₂₋₇₀₀: степени превращения 1-бутена (X) и селективности к различным продуктам реакции (S).

Температура, °С	Скорость потока газа, мл/с	X, %	S _{2-бутен} , %	S _{бутан} , %
150	1.3	78	68	32
150	2.5	80	72	28
150	3.8	7	36	64
150	2.5 ^a	3	11	89
250	1.3	84	74	26
250	2.5	61	69	31
250	3.8	57	69	31
250	5.1	45	57	43
300	2.5	79	77	23
300	3.8	67	72	28
300	5.1	75	68	32

300	8.0	86	56	44
350	2.5	72	73	27
350	3.8	71	67	33
450	2.5	82	67	33
450	3.8	79	64	36

^aПосле частичной деактивации катализатора.

Таблица 17. Результаты, полученные в гидрировании 2-бутина параводородом на $\text{Cu/SiO}_2\text{-700}$: степени превращения 2-бутина (X) и селективности к различным продуктам реакции (S).

Температура, °C	Скорость потока газа, мл/с	X , %	$S_{2\text{-бутен}}$, %	$S_{\text{бутан}}$, %
250	2.5	63	72	28
250	3.8	31	77	23
350	2.5	63	79	21

Таблица 18. Результаты, полученные в гидрировании 2-бутина параводородом на $\text{Cu}_3\text{P-Cu/SiO}_2\text{-700}$: степени превращения 2-бутина (X) и селективности к различным продуктам реакции (S).

Температура, °C	Скорость потока газа, мл/с	X , %	$S_{2\text{-бутен}}$, %	$S_{\text{бутан}}$, %
250	0.4	27	100	0
250	5.1	28	100	0
300	0.4	40 ^a	100	0

^aКонверсия была установлена из спектра текущего газа без учёта заниженной интенсивности сигналов ЯМР термически поляризованных молекул из-за неполной релаксации их ядерных спинов к магнитному полю спектрометра ЯМР.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

- Научному руководителю к. х. н. **К. В. Ковтунову** за постановку целей и задач исследования и огромную поддержку на протяжении всей научной работы, а также за помощь в подготовке диссертации.
- К. х. н. **Д. А. Барскому** за помощь в проведении некоторых экспериментов и плодотворные научные дискуссии.
- **Д. Б. Буруевой** за помощь в проведении некоторых экспериментов.
- **А. С. Романову** за написание программы для моделирования спектров ЯМР и моделирование спектров ЯМР шестичленных циклических соединений.
- Д. х. н., проф. **И. В. Коптюгу** за плодотворные научные дискуссии и поддержку научной работы.
- Проф. **Э. Ю. Чекменеву** (Институт визуализации университета Вандербилта, Нэшвилл, Теннесси, США) за предоставление возможности для работы в своей лаборатории, в ходе которой были проведены эксперименты по переносу гиперполяризации на ядра ^{13}C , а также получены многие другие результаты, не вошедшие в диссертацию, а также за плодотворные научные дискуссии.
- Д. х. н., проф., акад. РАН **В. И. Бухтиярову** за организацию продуктивного взаимодействия с Институтом катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, без которого данная работа вряд ли была бы возможной.
- Сотрудникам Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН **И. Э. Бекк**, к. х. н. **А. К. Худорожкову**, **Е. А. Иноземцевой** и к. х. н. **Л. М. Ковтуновой** за приготовление большинства использовавшихся в работе гетерогенных катализаторов.
- Сотрудникам Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. **И. П. Просвирину** и к. х. н. **А. В. Бухтиярову** за характеристику гетерогенных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).
- Сотруднику Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. ф.-м. н. **Е. Ю. Герасимову** за характеристику гетерогенных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.
- Сотруднику Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. **Г. А. Бухтияровой** за предоставление катализатора $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Сотрудникам Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. **Ю. К. Гуляевой** и

д. х. н. **Б. С. Бальжинимаеву** за предоставление катализатора Pd/Al-Si.

- Проф. **А. Корме** (Институт химической технологии UPV-CSIC, Валенсия, Испания) за предоставление катализатора Au/MWCNT.
- PhD **А. Федорову** и проф. **К. Копере** (Швейцарская высшая техническая школа Цюриха) за предоставление катализаторов Cu/SiO₂.
- PhD **Р. В. Щепину** и PhD **А. М. Коффи** (Институт визуализации университета Вандербилта, Нэшвилл, Теннесси, США) за помощь в проведении экспериментов по переносу гиперполяризации на ядра ¹³C.
- Коллективу **Международного томографического центра СО РАН** за предоставленную возможность работы на современном оборудовании в благоприятной атмосфере.
- Преподавателям **Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета** за хорошую подготовку к научной деятельности.
- Преподавателям **кафедры химии Специализированного учебно-научного центра Новосибирского государственного университета** за развитие интереса к химии и хорошую подготовку к обучению в университете.
- **Семье** за поддержку во всех моих начинаниях.