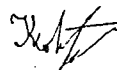


На правах рукописи



КОВТУНОВ Кирилл Викторович

**ИНДУЦИРОВАННАЯ ПАРАВОДОРОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИЯ
ЯДЕРНЫХ СПИНОВ В РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2008

Работа выполнена в Международном томографическом центре Сибирского отделения Российской Академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
И.В. Коптюг

Официальные оппоненты: доктор химических наук
А.Г. Степанов

доктор физико-математических наук,
профессор **С.П. Габуда**

Ведущая организация: Химический факультет Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится "18" июня 2008 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 при Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Международного томографического центра СО РАН

Автореферат разослан

16 мая 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.



О.И. Мартьянов

1008А
5911

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. К настоящему времени методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) широко применяются в различных областях химии для установления структуры различных органических и неорганических соединений, *in situ* исследовавший протекания химических реакций, потоков и процессов массопереноса. Особое внимание уделяется достижениям МРТ в области современной медицинской диагностики. В мировой практике ЯМР томография стала одним из самых мощных инструментов исследования и изучения патологий практически всех органов живого организма. Несмотря на значительные успехи методов ЯМР, одним из существенных недостатков является принципиально низкая чувствительность метода, связанная с малой величиной энергии взаимодействия ядерных спинов с внешним магнитным полем. Это приводит к малой величине равновесной ядерной намагниченности при нормальных условиях, и как следствие – к ограничениям на чувствительность метода ЯМР.

Существуют различные методы усиления сигнала ЯМР, одним из таких методов является использование спиновой корреляции молекулы параводорода. При использовании параводорода в реакциях гидрирования ключевым является тот факт, что корреляцию ядерных спинов молекулы параводорода можно использовать для значительного усиления ЯМР сигнала. Для проявления данной корреляции в спектрах ЯМР необходимо нарушить магнитную эквивалентность ядерных спинов двух атомов водорода, например, путём использования параводорода в реакции гидрирования. В течение более чем 18 лет гидрирование параводородом применялось главным образом в реакциях гомогенного гидрирования с целью изучения механизмов данных процессов. Существенным также является тот факт, что индуцированную параводородом поляризацию можно использовать и для усиления сигнала в МРТ. Однако одним из главных недостатков такого подхода является использование гомогенного катализатора, присутствующего в растворе. Это существенно ограничивает применение данного метода к исследованию живых организмов и не позволяет проводить такие исследования в медицинских целях, так как большинство катализаторов являются ядами. Также присутствие катализатора наряду с поляризованным продуктом сдерживает развитие ряда технических приложений МРТ. Очевидно, что использование гетерогенных катализаторов гидрирования способствовало бы разработке новых методов по получению поляризованных флюидов. Это существенно расширит области применения индуцированной параводородом поляризации и позволит, ввиду

значительного усиления сигнала ЯМР, в полной мере исследовать механизм реакции гетерогенного гидрирования по аналогии с гомогенным гидрированием.

Целью данной работы являлось всестороннее изучение возможности получения индуцированной параводородом поляризации в реакциях гетерогенного гидрирования как на привитых, так и на промышленных гетерогенных катализаторах гидрирования. В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- Изучение возможности получения индуцированной параводородом поляризации в реакциях гетерогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов на привитых катализаторах как в газовой, так и в жидкой фазе.
- Изучение возможности получения индуцированной параводородом поляризации в реакциях гетерогенного гидрирования параводородом олефинов на промышленных (металлических) катализаторах. Возможность данного процесса напрямую зависит от возможности парного присоединения двух протонов одной молекулы водорода к одной молекуле субстрата.
- Использование индуцированной параводородом поляризации, полученной в реакциях гетерогенного гидрирования, в МРТ приложениях по визуализации объектов и *in situ* исследований функционирующего реактора.

Научная новизна работы. В данной работе индуцированная параводородом поляризация впервые получена в гетерогенных каталитических реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов как в газовой, так и в жидкой фазе при использовании иммобилизованных катализаторов гидрирования олефинов. На основе наблюдения индуцированной параводородом поляризации в спектрах ЯМР продуктов получено прямое доказательство того, что реакция гетерогенного гидрирования углеводородов на привитых родисвых катализаторах протекает через стадию парного присоединения атомов одной молекулы параводорода к одной молекуле субстрата.

Впервые показано возникновение индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов в продуктах реакции гидрирования газообразных углеводородов в ходе реакции гетерогенного гидрирования на нанесённых металлических катализаторах Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Au/Al₂O₃ с различным размером частиц металла. Установлено, что для катализаторов Pt/Al₂O₃ с размером частиц платины 0.6 нм вклад пути парного присоединения двух атомов молекулы параводорода к молекуле субстрата в общий механизм реакции составляет не менее 3% и данный процесс не является стереоселективным.

Впервые продемонстрирована возможность получения МРТ изображений как модельных объектов, так и функционирующего микрореактора гетерогенного гидрирования *in situ* при помощи индуцированной параводородом поляризации, образующейся в реакциях гетерогенного гидрирования. Использование неполяризованного газа в тех же условиях не позволяет получать МРТ изображения структуры объекта исследования. Продемонстрировано также, что применение специальных импульсных последовательностей позволяет манипулировать пространственно-временным распространением поляризованного продукта по объему микрореактора.

Научно-практическая значимость. Индуцированная параводородом поляризация, впервые полученная в гетерогенных каталитических реакциях гидрирования, может быть использована для исследования механизма протекания процесса гидрирования на различных гетерогенных катализаторах в силу того, что возможность её наблюдения напрямую отражает парность присоединения двух атомов одной молекулы параводорода к одной молекуле субстрата. Более того, использование индуцированной параводородом поляризации, полученной в реакциях гетерогенного гидрирования, ввиду значительного усиления сигнала ЯМР открывает новые возможности МРТ, которые раньше были невозможны из-за присутствия катализатора наряду с поляризованным продуктом. Поэтому первые наблюдения индуцированной параводородом поляризации в реакциях гетерогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов как в жидкой, так и в газовой фазе могут быть применены для разработки новых, высокочувствительных практических приложений методов ЯМР и МРТ. Полученные результаты демонстрируют возможность исследования функционирующего микрореактора методом МРТ *in situ* и могут быть использованы для оптимизации работы микрореакторов в целях повышения их эффективности. Более того, использование соответствующих последовательностей радиочастотных импульсов, позволяющих манипулировать пространственно-временным распространением поляризованного продукта по объему микрореактора, является новым перспективным методом исследования гетерогенных каталитических процессов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции по магнитному резонансу "EUROMAR" (Таррагона, Испания, 2007), 9 Международной конференции по магнитно-резонансной микроскопии (Аахен, Германия, 2007), Всероссийской научной конференции "Современные проблемы органической химии", посвященной 100-летию со дня

рождения академика Н.И. Ворожцова (Новосибирск, 2007), 8 Международном симпозиуме по взаимосвязи между гомогенным и гетерогенным катализом (Беркли, США, 2007), Международной школе по ЯМР “AMPERE” (Буковина Татжаньска, Польша, 2007), Международной конференции по экспериментальному ЯМР (Дайтона Бич, США, 2007), 3 Международной конференции по катализу “Основы и применения” (Новосибирск, 2007), 8 Европейском конгрессе по катализу “EUROPACAT VIII” (Турку, Финляндия, 2007), Всероссийской конференции лауреатов Международного благотворительного фонда им. К.И. Замараева “Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа” (Новосибирск, 2007), 4 Международной школе по катализу “EFCATS” (Санкт Петербург, 2006), Международной конференции по экспериментальному ЯМР (Пацифик Гров, США, 2008).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в виде 5 научных статей в рецензируемых журналах и 13 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава I), экспериментальной части (глава II), постановки задачи, описания и обсуждения полученных результатов (глава III), выводов, списка работ, опубликованных по теме диссертации (18 наименований), списка цитируемой литературы (151 наименование) и раздела с благодарностями. Работа изложена на 120 страницах и содержит 47 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели исследования.

В **первом разделе Главы I** (Литературный обзор) рассмотрены публикации, касающиеся физико-химических основ наблюдения индуцированной параводородом поляризации в спектрах ЯМР.

Во **втором разделе** первой главы дан обзор публикаций, касающихся применения индуцированной параводородом поляризации к исследованию химических реакций гомогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов. Показано, что с момента открытия феномена в течение более чем 18 лет гидрирование параводородом применялось главным образом в реакциях гомогенного гидрирования с целью изучения механизмов данных процессов за счёт значительного усиления сигнала ЯМР, что делает возможным, в частности, регистрацию спектров промежуточных дигидридных комплексов. Также приведены примеры использования индуцированной параводородом

поляризации как для исследования реакции гидроформилирования, где была продемонстрирована возможность возникновения поляризации альдегидного протона СНО, так и при хемосорбции молекулы параводорода на поверхность оксида цинка (ZnO). Дан обзор публикаций, описывающих возможность переноса спинового порядка молекулы параводорода на другие ядра и использование этих ядер для получения МРТ изображений.

В третьем разделе главы I описаны преимущества и недостатки использования гомогенных и гетерогенных катализаторов гидрирования. Рассмотрены общие закономерности при протекании реакции гетерогенного гидрирования, как на нанесенных металлических, так и на иммобилизованных катализаторах гидрирования.

В постановке задачи на основе выполненного обзора литературы сформулированы задачи диссертационной работы.

В главе II (Экспериментальная часть) описаны использованные в работе реактивы, приборы, методики приготовления катализаторов, схемы проведения экспериментов гидрирования, методики получения МРТ изображений. Подробно рассматривается схема синтеза двух иммобилизованных родиевых катализаторов гидрирования ($\text{RhCl}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_3\text{-SiO}_2$ и $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{-SiO}_2$). Описывается методика получения водорода, обогащённого до 50% пара-изомером. Детально рассматриваются схемы проведения экспериментов (ALADENA и PASADENA) по газофазному и жидкофазному гидрированию углеводородов.

В главе III, состоящей из четырёх частей, приведены описания и обсуждения полученных результатов.

Первый раздел главы III посвящен исследованию возможности наблюдения индуцированной параводородом поляризации в реакции гетерогенного гидрирования алкенов на привитых родиевых катализаторах. При проведении реакции гетерогенного гидрирования стирола на привитых родиевых катализаторах использовали катализаторы двух видов: катализатор Уилкинсона, иммобилизованный на поверхности дифенилфосфиноэтил-модифицированного силикагеля ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{-SiO}_2$), и коммерческий катализатор гидрирования, представляющий собой катализатор Уилкинсона, нанесённый на стирол-дивинилбензолный полимер. Было установлено, что при пробуждении водорода сквозь реакционную смесь, содержащую стирол и катализатор, на обоих привитых катализаторах протекает реакция гетерогенного гидрирования стирола в этилбензол. Однако более значимым является тот факт, что при проведении реакции гидрирования в сильном поле ЯМР спектрометра и использовании

водорода, обогащённого до 50% пара-изомером, на обоих катализаторах наблюдали индуцированную параводородом поляризацию (PASADENA) этилбензола в спектрах ЯМР ^1H (Рис. 1). Кроме того, на данных катализаторах наблюдали поляризационные эффекты типа ALTADENA в спектрах этилбензола в случае, когда каталитическое гидрирование протекает в слабом земном поле с последующим быстрым переносом образца в сильное поле ЯМР спектрометра для анализа.

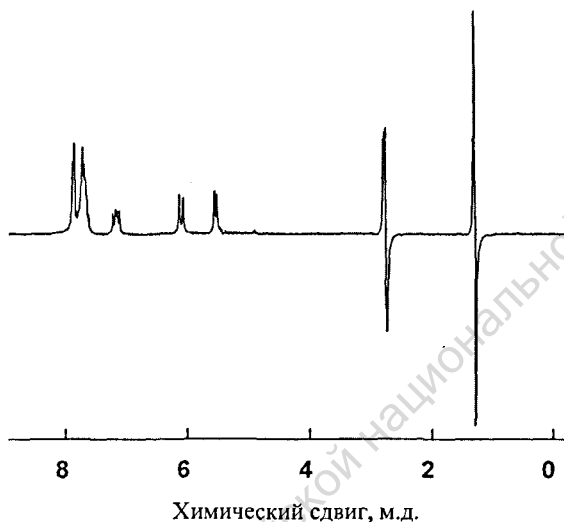


Рис. 1. ЯМР спектр PASADENA ^1H этилбензола, полученный при протекании гетерогенной реакции гидрирования стирола параводородом на родиевом катализаторе, иммобилизованном на полимере. Реакцию проводили при температуре $65\text{ }^\circ\text{C}$, время пробулькивания водорода 15 с. Мультиплетные пики для поляризованных протонов этилбензола имеют химические сдвиги $\delta = 1.2$; 2.6 м.д. для групп CH_3 и CH_2 соответственно.

Полученные нами результаты являются первыми в мировой практике по наблюдению индуцированной параводородом поляризации в реакциях гетерогенного гидрирования. Кроме того, эти данные позволяют установить механизм гетерогенного гидрирования на иммобилизованных металлических комплексах. Так, наблюдение в спектрах ЯМР поляризационных эффектов PASADENA и ALTADENA подтверждает сохранение спиновой корреляции атомов молекулы параводорода в продукте реакции, что может выполняться только при парном присоединении двух атомов одной молекулы параводорода к одной молекуле субстрата. Поэтому можно утверждать, что механизм реакции гетерогенного гидрирования на привитых родиевых катализаторах схож с механизмом реакции гомогенного гидрирования.

Привитые родиевые катализаторы гетерогенного гидрирования использовались нами в реакции газофазного гидрирования пропилена параводородом. ЯМР спектры, полученные при проведении эксперимента PASADENA, представлены на рис. 2. Наблюдение поляризованных линий в спектре ЯМР (рис. 2) свидетельствует о том, что в

данных реакциях так же, как и в случае жидкофазного гидрирования, происходит парное присоединение атомов одной молекулы водорода к молекуле субстрата. Таким образом, нами впервые была показана возможность получения индуцированной параводородом поляризации в реакциях гетерогенного газофазного гидрирования. Более того, возможность наблюдения поляризации в газовой фазе полностью исключает гомогенный путь её образования в силу того, что при протекании газофазной реакции гидрирования вымывание катализатора с поверхности носителя отсутствует, и любое наблюдение поляризованных линий в спектрах ЯМР должно отражать исключительно гетерогенный путь образования индуцированной параводородом поляризации.

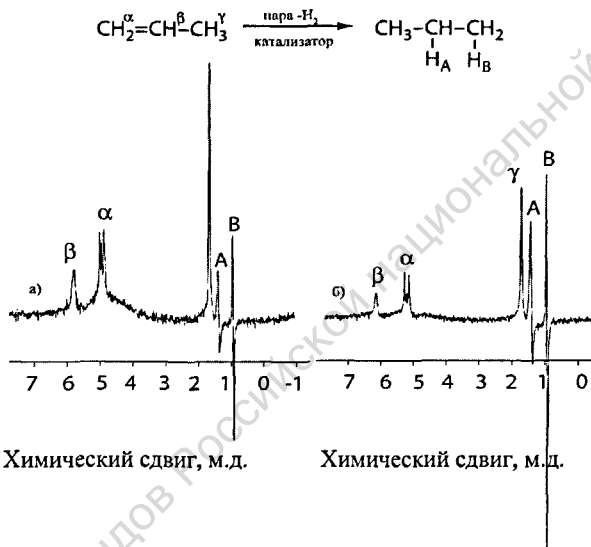


Рис. 2. ЯМР ^1H спектры PASADENA пропана, полученные при протекании гетерогенной реакции гидрирования пропилена параводородом на катализаторе $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{-SiO}_2$, (а) и $\text{Rh}(\text{cod})(\text{sulfos})$, иммобилизованном на поверхности силикагеля (cod – циклоокта-1,5-диен; sulfos – $-\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (б). Антифазные пики для поляризованных протонов пропана имеют химические сдвиги $\delta = 0.94$ (В); 1.4 (А) м.д.

Во втором разделе главы III показана возможность наблюдения индуцированной параводородом поляризации в реакции гетерогенного гидрирования непредельных углеводородов на нанесённых металлических катализаторах. При проведении реакции газофазного гетерогенного гидрирования пропилена на нанесённых металлических катализаторах нами использовались катализаторы двух видов: четыре платиновых катализатора ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) с размером частиц платины (0.6, 1.1, 3.5 и 8.5 нм), и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор с размером частиц Pd 10-11 нм, все катализаторы были приготовлены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Было установлено, что данные катализаторы очень активны в реакции гидрирования пропилена и обеспечивают

практически 100% конверсию пропилена в пропан даже при малой (0.03 г) навеске катализатора при проточном режиме протекания реакции. Но более важен тот факт, что при использовании катализаторов Pt (0.6 нм) и Pt (1.1 нм) в случае проведения гидрирования параводородом в сильном поле ЯМР спектрометра (эксперимент PASADENA) оба катализатора позволяют наблюдать антифазные поляризованные линии в спектре ЯМР ^1H пропана (Рис.3).

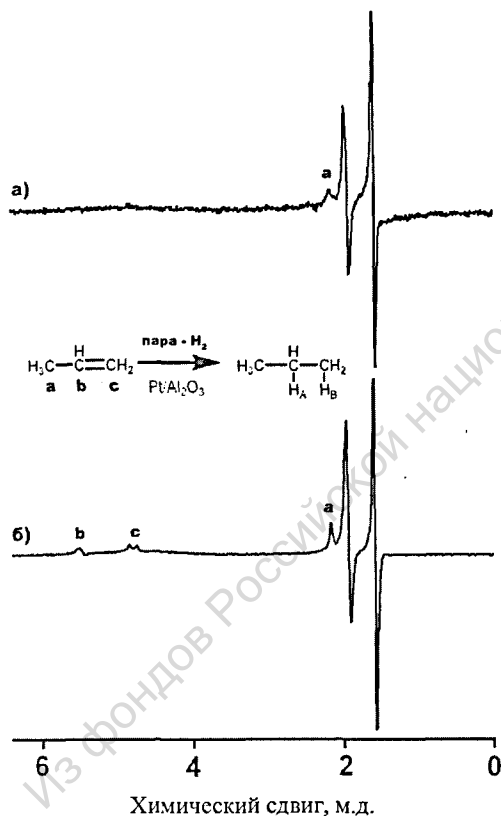


Рис. 3. ЯМР ^1H спектры PASADENA пропана, полученные при протекании гетерогенной реакции гидрирования пропилена параводородом на катализаторах Pt (1.1 нм) (а, число накоплений - 1) и Pt (0.6 нм) (число накоплений - 8) (б). Пики от непрореагировавшего пропилена помечены как а-с.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что использование параводорода в реакциях гетерогенного гидрирования пропилена на нанесённых высокодисперсных металлических катализаторах (Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃) приводит к образованию индуцированной параводородом поляризации в продукте реакции - пропане. Наблюдение поляризации показывает то, что происходит парное присоединение атомов молекулы водорода к молекуле субстрата, и таким путём протекания реакции гидрирования нельзя пренебрегать при рассмотрении механизма данного процесса.

Следует отметить, что парный путь присоединения молекулы водорода к молекуле субстрата в реакции гетерогенного гидрирования на металлических катализаторах

может не являться основным механизмом протекания данного процесса. На основе

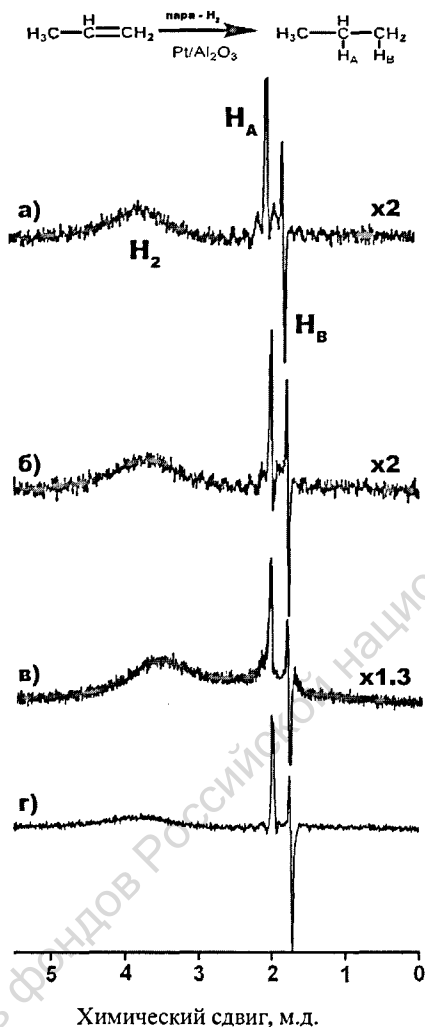


Рис. 4. ЯМР ^1H спектры ALTADENA пропана, полученные при протекании гетерогенной реакции гидрирования пропилена параводородом на катализаторах $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц платины 8.5 нм (а), 3.5 нм (б), 1.1 нм (в) и 0.6 нм (г). Спектры масштабированы как показано на рисунке. Поляризованные пики помечены как А и В. Широкий пик в слабопольной части спектра соответствует водороду.

полученных спектров ЯМР нами был оценен вклад парного присоединения водорода в общий механизм реакции, который составил $\sim 3\%$. Однако, следует учесть, что вклад парного присоединения молекулы водорода к молекуле субстрата, оцененный как 3% , для случая, в котором релаксационные процессы отсутствуют. В реальных условиях различные механизмы спиновой релаксации могут значительно уменьшить величину наблюдаемой поляризации, например за счёт релаксации хемосорбированного водорода, интермедиатов реакции. Также существенный вклад в уменьшение поляризации дают процессы релаксации молекулы пропана (продукта), времена релаксации которых уменьшаются за счёт столкновения молекулы продукта со стенками в порах носителя Al_2O_3 . Таким образом, представленное в данной работе значение парного присоединения 3% является нижней границей для такого пути протекания реакции, и истинное значение должно быть больше.

При проведении реакции гетерогенного гидрирования пропилена в слабом (земном) поле с последующим переносом образца в сильное поле ЯМР спектрометра на

всех катализаторах наблюдали ALTADENA тип поляризации в спектрах ЯМР ^1H (рис. 4). При использовании нанесённых платиновых катализаторов с различными размерами частиц платины от 0.6 до 8.5 нм нами был обнаружен размерный эффект, проявляющийся в виде влияния размера частиц металла на величину наблюдаемой поляризации, индуцированной параводородом. Было установлено, что величина наблюдаемой поляризации ядер максимальна для катализаторов с наименьшим размером частиц металла, а при увеличении частиц величина поляризации не меняется после достижения определенного размера частиц нанесённого металла.

Для установления стереоселективности процесса гетерогенного гидрирования на нанесённых металлических катализаторах, мы проводили гидрирование пропина параводородом на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.6 нм). При гидрировании пропина цис- и транс- присоединение протонов одной молекулы водорода приводит к образованию пропилена, однако использование параводорода при парном пути протекания реакции гидрирования должно приводить к возникновению поляризованных линий в спектрах ЯМР ^1H с различными химическими сдвигами ввиду того, что протоны группы CH_2

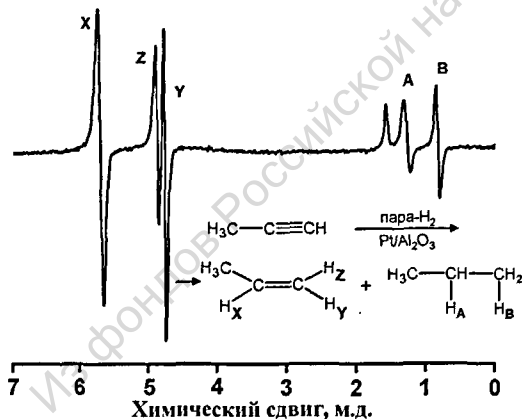


Рис. 5. ЯМР ^1H спектр PASADENA пропилена, полученный при протекании гетерогенной реакции гидрирования пропина параводородом на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с размером частиц платины 0.6 нм. Поляризованные линии соответствуют цис- (X и Y) и транс- (X и Z) присоединению молекулы водорода к метилацетилену. Поляризованные пики молекулы пропилена, образующейся при дальнейшем гидрировании пропилена, помечены как A и B.

имеют отличные друг от друга химические сдвиги. Нами показано, что при использовании пропина в реакции гетерогенного гидрирования параводородом на нанесённых металлических платиновых катализаторах стереоселективность процесса при парном пути присоединения атомов молекулы водорода к молекуле субстрата отсутствует, что приводит к практически равновероятному образованию цис- и транс- изомеров поляризованного пропилена (Рис.5).

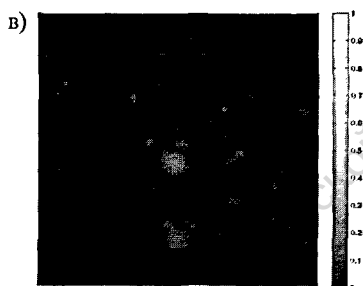
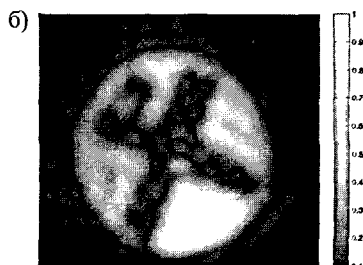
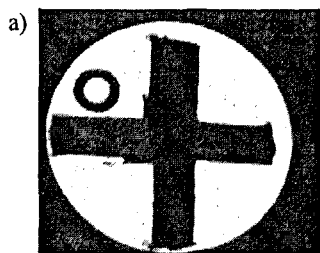


Рис. 6. МРТ изображения тefлонового перекрестия, полученные при использовании сигнала от а) воды, на рисунке отчетливо виден капилляр диаметром 0.16 см, б) ALTADENA поляризованного пропана и в) непрореагировавшего пропилена. Эксперименты (б) и (в) были проведены в одинаковых условиях.

В третьем разделе главы III показана возможность применения индуцированной параводородом поляризации, возникающей в ходе гетерогенного гидрирования при проведении эксперимента ALTADENA, для приложений МРТ. Нами впервые выполнены эксперименты по визуализации различных объектов методом МРТ при использовании индуцированной параводородом поляризации, возникающей в ходе гетерогенного гидрирования пропилена (Рис. 6). Было установлено, что использование поляризованного газа позволяет получать двумерное изображение объекта с коэффициентом усиления сигнала ЯМР 300 по сравнению с неполяризованным газом. Показано, что использование не поляризованного пропилена в тех же условиях проведения эксперимента приводило к практически полному

отсутствию сигнала, и как следствие на МРТ изображении отсутствовала информация об изучаемом объекте. Таким образом, нами показано, что использование неполяризованного газа неприемлемо в данных условиях проведения МРТ эксперимента и, наоборот, применение ALTADENA поляризованного газа приводит к значительному усилению интенсивности сигнала ЯМР, что позволяет использовать его в приложениях МРТ.

В четвертом разделе главы III показана возможность применения индуцированной параводородом поляризации типа PASADENA для МРТ исследований функционирующего гетерогенного микрореактора гидрирования. Нами впервые выполнены эксперименты по *in situ* исследованию протекания гетерогенной реакции гидрирования в микрореакторе при помощи индуцированной параводородом поляризации. МРТ изображение реактора, содержащего иммобилизованный катализатор

между двух слоёв стеклянных шариков, представлено на рисунке 7. Было установлено, что использование сигнала ЯМР пропилена не приводит к получению хорошего изображения (Рис. 7 а), в то время как образующийся поляризованный пропан позволяет не только визуализировать объект с достаточно хорошим разрешением (Рис. 7 б), но и получать информацию о пространственном распределении поляризованного газа.

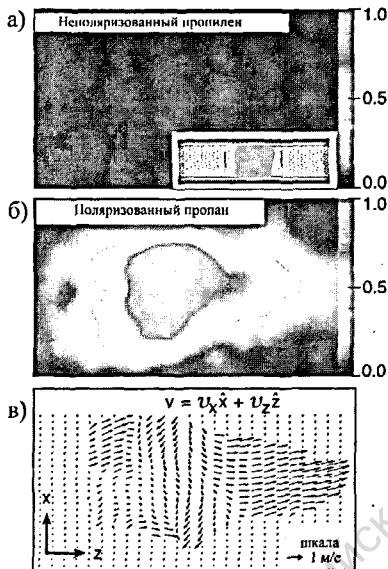


Рис. 7. МРТ изображения микрореактора, построенные с использованием сигнала протонов CH_2 группы пропилена (а) и поляризованного пропана типа PASADENA (б). Отношение сигнал/шум для рисунка (б) в 300 раз больше, чем в случае использования неполяризованного пропилена (а). Эксперименты (а) и (б) были проведены в одинаковых условиях. Карта распределения по скоростям (в) была построена в плоскости (xy) при использовании поляризованного пропана. Ориентация стрелок показывает непосредственное направление потока в каждой области каталитического слоя, а их длина соответствует линейной скорости в м/с.

Использование градиентов, кодирующих скорость, позволило построить карты скоростей текущего поляризованного пропана, как это показано на рисунке 7 (в). Данный эксперимент сделал возможным наблюдение поведения потока реакционной смеси в слое катализатора. Из полученных данных можно заключить, что использование неполяризованного газа как для визуализации объекта, так и для получения пространственной информации о потоке, неприемлемо, и такие исследования требуют применения поляризованных субстратов.

Для исследования распространения поляризованного газа по объему микрореактора мы использовали специальные последовательности радиочастотных импульсов (спин-локинг), использование которых позволяет значительно продлить время жизни синглетного состояния вещества [1, 2]. Было показано, что использование таких последовательностей может выступать в роли подходящего метода для изучения контролируемого распространения поляризации по объему микрореактора независимо от характера упаковки катализатора. Более того, используя данный

подход и принимая во внимание значение скорости потока в каждой зоне реактора, поляризация может быть получена в областях микрореактора, удалённых на значительное расстояние от зоны реакции (Рис.8). Соответственно, поляризованный

продукт может быть использован в качестве спиновой метки в последующих реакциях, что могло бы позволить исследовать не только гидрирование, но и другие реакции.

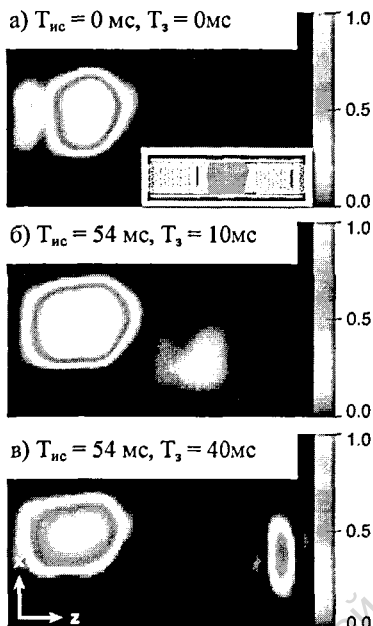


Рис. 8. МРТ изображения контролируемого распространения поляризации по объему микрореактора. Размер исследуемой части микрореактора составлял 8.5x23 мм, размер одного пикселя 0.5x1 мм. ЯМР томографические изображения, полученные (а) в отсутствие изотропного смешивания (спин-локинга); поляризованный продукт наблюдается только в области расположения катализатора. Примерная область исследования реактора представлена в левой нижней части рисунка (а); (б) использование изотропного смешивания и 10 мс задержки перед регистрацией изображения; смещение поляризованного продукта составило 5 мм; (в) МРТ изображение распространения поляризованного газа при использовании изотропного смешивания и 40 мс задержки, смещение поляризованного пропана составило 10 мм.

Таким образом, в работе был предложен новый спектроскопический подход, позволяющий проводить сравнение между пространственным распределением активных каталитических зон, морфологией и упаковкой катализатора, в котором используется индуцированная параводородом поляризация.

Нами впервые продемонстрирована возможность получения МРТ изображений функционирующего реактора гетерогенного гидрирования *in situ* при использовании индуцированной параводородом поляризации. Более того, использование определённых импульсных последовательностей спин-локинга позволило влиять на пространственно-временное распространение поляризованного продукта по объему микрореактора. Полученные нами результаты также успешно могут быть применены для изучения кинетических особенностей и механизмов протекания многостадийных гетерогенных каталитических реакций, исследования поведения реакционной смеси, массо- и теплопереноса.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Поляризация ядерных спинов молекул, индуцированная параводородом в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов, впервые получена в гетерогенных каталитических процессах как в газовой, так и в жидкой фазе, с использованием иммобилизованных катализаторов гидрирования олефинов. На основе наблюдения индуцированной параводородом поляризации в спектрах ЯМР продуктов

получено прямое доказательство того, что реакция гетерогенного гидрирования углеводородов на привитых родиевых катализаторах протекает через стадию парного присоединения атомов одной молекулы параводорода к одной молекуле субстрата.

2. Впервые показано возникновение индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов в продуктах реакции гидрирования газообразных углеводородов в ходе реакции гетерогенного гидрирования на нанесённых металлических катализаторах (Pt/Al_2O_3 , Pd/Al_2O_3 , Au/Al_2O_3) с различным размером частиц металла. На основе полученных результатов установлено, что реакция гетерогенного гидрирования на этих катализаторах частично протекает по пути парного присоединения атомов одной молекулы водорода к одной молекуле субстрата. Показано, что для катализаторов Pt/Al_2O_3 с размером частиц платины 0.6 нм вклад пути парного присоединения при образовании продукта в общий механизм реакции составляет не менее 3%.

3. При проведении реакции гетерогенного гидрирования на нанесённых платиновых катализаторах с размером частиц платины от 0.6 до 8.5 нм обнаружен размерный эффект, проявляющийся в виде влияния размера частиц металла на величину наблюдаемой поляризации, индуцированной параводородом. Показано, что величина наблюдаемой поляризации ядер максимальна для катализаторов с наименьшим размером частиц металла, а при увеличении частиц величина поляризации не меняется после достижения определенного размера частиц нанесённого металла.

4. При использовании метилацетилена в реакции гетерогенного гидрирования параводородом на нанесённых металлических платиновых катализаторах установлено отсутствие стереоселективности для парного пути присоединения атомов молекулы водорода к молекуле субстрата, что приводит к практически равновероятному образованию *цис*- и *транс*- изомеров поляризованного пропилена.

5. Индуцированная параводородом поляризация, образующаяся в ходе газофазного гетерогенного каталитического гидрирования пропилена в пропан на иммобилизованном родиевом катализаторе, впервые использована для визуализации модельных пористых объектов методом ЯМР 1H томографии с коэффициентом усиления сигнала ЯМР до 300 раз. Использование неполяризованного газа в тех же условиях не позволяет получать МРТ изображения структуры объекта исследования.

6. Впервые продемонстрирована возможность получения МРТ изображений функционирующего микрореактора гетерогенного гидрирования *in situ* при помощи индуцированной параводородом поляризации. Показано, что использование соответствующих последовательностей радиочастотных импульсов позволяет влиять на

пространственно-временное распространение поляризованного продукта по объему микрореактора.

Список цитируемой литературы:

1. Carravetta M., Johannessen O. G., Levitt M. H., Beyond the T_1 Limit: Singlet Nuclear Spin States in Low Magnetic Fields, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92, 153003-4.
2. Shaka A. J., Lee C. J., Pines A., Iterative Schemes for Bilinear Operators: Applications to Spin Decoupling, *J. Magn. Reson.* 1988, 77, 274-293.

Основные результаты опубликованы в следующих работах

1. I.V. Koptuyug, K.V. Kovtunov, S.R. Burt, M.S. Anwar, C. Hilty, S. Han, A. Pines, R.Z. Sagdeev, para-Hydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 5580-5586.
2. L.-S. Bouchard, K.V. Kovtunov, S.R. Burt, M.S. Anwar, I.V. Koptuyug, R.Z. Sagdeev, A. Pines, Parahydrogen-enhanced hyperpolarized gas-phase magnetic resonance imaging, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 4064-4068.
3. И.В. Коптюг, А.А. Лысова, К.В. Ковтунов, В.В. Живонитко, А.В. Хомичев, Р.З. Сагдеев, Многоядерная магнитно-резонансная томография - многофункциональный инструментальный для исследования свойств материалов, процессов транспорта и каталитических реакций", *Успехи химии*, 2007, 76, 628-645.
4. K. V. Kovtunov, I. E. Beck, V. I. Bukhtiyarov, I. V. Koptuyug, Observation of Parahydrogen Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenations Catalyzed by Supported Metal Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 1492-1495.
5. L.-S. Bouchard, S. R. Burt, M. S. Anwar, K. V. Kovtunov, I. V. Koptuyug, A. Pines, NMR Imaging of Catalytic Hydrogenation in Microreactors with the Use of para-Hydrogen, *Science*, 2008, 319, 442-445.
6. I.V. Koptuyug, A.A. Lysova, K.V. Kovtunov, V.V. Zhivonitko, A.V. Khomichev, NMR imaging and catalysis - a mutually beneficial combination, *Abstracts of the International Magnetic Resonance Conference EUROMAR 2007*, July 1-5, 2007, Tarragona, Spain, 26-27.
7. K.V. Kovtunov, M.S. Anwar, S.R. Burt, I.V. Koptuyug, L.-S. Bouchard, R.Z. Sagdeev, A. Pines, Observation of parahydrogen induced polarization in heterogeneous hydrogenation reaction and its MRI application, *Abstracts of the 9th International Conference on Magnetic Resonance Microscopy*, September 3-7, 2007, Aachen, Germany, 76-76.
8. I.V. Koptuyug, A.A. Lysova, K.V. Kovtunov, V.V. Zhivonitko, A.V. Khomichev. Bridging the gap between NMR imaging and catalysis, *Abstracts of the 9th International*

Conference on Magnetic Resonance Microscopy, September 3-7, 2007, Aachen, Germany, 79-79.

9. И.В. Коптюг, К.В. Ковтунов, Р.З. Сагдеев, ЯМР и гидрирование непредельных соединений пара-водородом, *Тезисы Всероссийской научной конференции "Современные проблемы органической химии", посвященной 100-летию со дня рождения академика Н.Н. Ворожцова*, 5-9 июня, 2007, Новосибирск, Россия, 40-40.

10. Burt, S.R.; Kovtunov, K.V.; Anwar, M.S.; Bouchard, L.-S.; Koptuyug, I.V.; Pines, A. Para-hydrogen Spin Order in Heterogenized Homogeneous Catalytic Systems. *Abstracts of the International Symposium on Relations between Homogenous and Heterogeneous Catalysis XIII*, July 16-20, 2007, Berkeley, USA, 99-99.

11. Burt, S.R.; Bouchard, L.-S.; Kovtunov, K.V.; Anwar, M.S.; Koptuyug, I.V.; Sagdeev, R.Z.; Pines, A. Para-hydrogen Induced Polarization via Heterogeneous Hydrogenation Reactions. *Abstracts of the Ampere NMR School*, June 24-30, 2007, Bukowina Tatrzańska, Poland, 44-44.

12. Burt, S.R.; Anwar, M.S.; Kovtunov, K.V.; Hilty, C.; Han, S.-I.; Koptuyug, I.V.; Sagdeev, R.Z.; Pines, A. Parahydrogen Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation Reactions. *Abstracts of the Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference*, April 22-27, 2007, Daytona Beach, Florida, USA, 79-79.

13. Bouchard, L.-S.; Anwar, M.S.; Burt, S.R.; Kovtunov, K.V.; M. Koptuyug, I.V.; Sagdeev, R.Z.; Pines, A. Gas-Phase Hyperpolarized Imaging Using Para-hydrogen. *Abstracts of the Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference*, April 22-27, 2007, Daytona Beach, Florida, USA, 60-60.

14. Kovtunov K., Burt Scott, Koptuyug I., Anwar Sabieh. Parahydrogen induced polarization in heterogeneous hydrogenation reactions. *Abstracts of the III International Conference CATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATION*, July 4-8, 2007 Novosibirsk, Russia, 489-490.

15. Kirill V. Kovtunov, Scott R. Burt, M. Sabieh Anwar, Igor V. Koptuyug. Para-hydrogen induced polarization in hydrogenation reaction catalyzed by supported catalysts. *Abstracts of the Europacat VIII*, August 26-31, 2007 Turku / Åbo, Finland, P4-68.

16. Ковтунов К.В., Коптюг И.В. Установление механизма реакции гидрирования непредельных углеводородов на нанесённых Rh(I) катализаторах. *Тезисы Всероссийской конференции лауреатов Международного благотворительного фонда им. К.И. Замараева «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа»*, 16-19 мая 2007, Новосибирск, Россия, 118-119.

17. Kirill V. Kovtunov, Igor V. Koptuyug. From homogeneous to heterogeneous catalysis: hydrogenation with supported Rh(I) metal complexes. *Abstracts of the 4th EFCATS School on Catalysis CATALYST DESIGN – FROM MOLECULAR TO INDUSTRIAL LEVEL*, Sept. 20-24, 2006, Tsars Village (St. Petersburg), Russia, 122-122.

18. Scott R Burt, Louis-S. Bouchard, M. Sabich Anwar, Kirill V. Kovtunov, Igor V. Koptuyug, Thomas Theiss, David Trease, Alex Pines. Imaging of Catalytic Hydrogenation in Microreactors using Parahydrogen. *Abstracts of the Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference*, March 9-14, 2008, Pacific Grove, California, USA, 111-111.

Подписано к печати 14 мая 2008г.

Тираж 100 экз. Заказ № 721.

Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,

Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 335-66-00

2008A
5911

П-5911

Из фондов Российской национальной библиотеки