

На правах рукописи

САЛЬНИКОВ Олег Георгиевич

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

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

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

Научный руководитель: кандидат химических наук  
**Ковтунов Кирилл Викторович**

Официальные оппоненты: **Бабайлов Сергей Павлович**,  
доктор химических наук,  
ФГБУН «Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук»,  
ведущий научный сотрудник

**Круппа Александр Иванович**,  
кандидат химических наук  
ФГБУН «Институт химической кинетики и  
горения им. В.В. Воеводского Сибирского  
отделения Российской академии наук»,  
старший научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова»  
(г. Москва)

Защита состоится "14" ноября 2018 г. в 14:00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки Института катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по  
адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

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

Автореферат разослан

"24" августа 2018 г.

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

А.А. Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и магнитно-резонансная томография (МРТ) широко применяются в химии, биологии и медицине для установления структуры химических соединений, изучения механизмов химических реакций, диагностики различных патологий и многих других приложений. Существенной проблемой этих методов является их низкая чувствительность, обусловленная малой разностью заселённостей ядерных спиновых уровней. Наиболее перспективными для значительного усиления сигнала ЯМР являются методики гиперполяризации, позволяющие увеличить интенсивность сигнала ЯМР на несколько порядков, например, такие как индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ).

Метод ИППЯ основан на использовании спиновой корреляции двух атомов Н в молекуле параводорода ( $n\text{-H}_2$ ), проявляющейся при нарушении их магнитной эквивалентности, например, при парном присоединении  $n\text{-H}_2$  к какому-либо ненасыщенному субстрату (парное присоединение означает, что в молекуле продукта оказываются два атома Н из одной и той же молекулы  $\text{H}_2$ ). В этом случае сигналы ЯМР образующихся соединений приобретают характерную антифазную форму и значительно увеличиваются по интенсивности. Наблюдение эффектов ИППЯ указывает на возможность образования соответствующего вещества по пути парного присоединения  $\text{H}_2$ , а усиление сигнала ЯМР позволяет детектировать нестабильные интермедиаты и побочные продукты реакций гомогенного или гетерогенного гидрирования. Таким образом, метод ИППЯ можно использовать для получения уникальной информации о механизмах этих реакций, а также для получения гиперполяризованных контрастных агентов для МРТ. Гетерогенные катализаторы гидрирования имеют большой потенциал для получения контрастных агентов благодаря лёгкости отделения катализатора от продукта реакции. Однако парное присоединение  $\text{H}_2$  не является основным

путём реакции гидрирования на таких катализаторах. Поэтому важными задачами являются поиск эффективных гетерогенных катализаторов, одновременно имеющих высокую каталитическую активность и обеспечивающих высокую долю парности 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  $\alpha,\beta$ -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  $^1\text{H}$  на ядра  $^{13}\text{C}$ . Данный подход можно использовать для получения растворов гиперполяризованных по ядрам  $^{13}\text{C}$  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.

**Методы исследования.** Основным методом, использовавшимся в работе, являлась спектроскопия ЯМР. Характеризация катализаторов проводилась с использованием методов РФЭС, ПЭМ ВР, ИСП-АЭС и др.

**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 углеводородов (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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Определение энергий активации для парного и непарного присоединения водорода к пропину 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/SiO<sub>2</sub> 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 винилацетату на гетерогенном катализаторе с последующим растворением гиперполяризованного этилацетата в водном растворе щёлочи.

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

**Достоверность и обоснованность результатов.** Достоверность полученных результатов основана на высоком методическом уровне проведения исследований и подтверждается фактом их публикации в международных рецензируемых журналах, а также апробацией работы на российских и международных конференциях по катализу, магнитному резонансу и физической химии.

**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 результатов.** 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели, описаны новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, структура и объём диссертации.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы по теме исследования и 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, в гомогенном и гетерогенном катализе. В третьем разделе рассмотрены подходы к переносу индуцированной параводородом поляризации с ядер  $^1\text{H}$  на гетероядра и применение ИППЯ для получения гиперполяризованных биомолекул и контрастных агентов для МРТ. В четвёртом разделе представлен краткий обзор изученных в данной работе гетерогенных каталитических реакций.

**Во второй главе** описаны использовавшиеся в работе материалы и оборудование и методики проведения экспериментов. Глава состоит из шести разделов. В первом разделе описаны использовавшиеся материалы и реактивы. Во втором разделе дано описание методик приготовления катализаторов. В третьем разделе описано использовавшееся оборудование и методики для характеристики катализаторов. В четвёртом разделе приведено описание методик получения параводорода. В пятом разделе описаны методики проведения каталитических и ЯМР экспериментов. В шестом разделе дано описание методики моделирования спектров ЯМР.

**Третья глава** посвящена описанию и обсуждению полученных результатов и состоит из четырёх разделов, каждый из которых делится на 2–4 подраздела. **В первом разделе** описаны результаты, полученные в ходе исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций гидрирования методом ИППЯ. **Подраздел 1.1** третьей главы посвящён

изучению реакций гидрирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. В гидрировании акролеина и кротонового альдегида на ряде нанесённых палладиевых и платиновых катализаторов установлена возможность парного присоединения  $H_2$  к связи  $C=C$ . При гидрировании акролеина параводородом на некоторых палладиевых катализаторах эффекты ИППЯ наблюдались для сигнала  $^1H$  ЯМР альдегидной группы пропанала, что можно объяснить протеканием побочного процесса с образованием поверхностного интермедиата  $Pd-C(O)-CH=CH_2$ . В гидрировании акролеина параводородом на родиевых катализаторах было обнаружено образование гиперполяризованного 2-бутена (Рис. 1). Предложен механизм этой реакции, включающий в себя декарбонилирование акролеина с образованием поверхностных винильных групп, которые далее димеризуются и парно присоединяют  $n-H_2$ . При гидрировании кротонового альдегида на некоторых

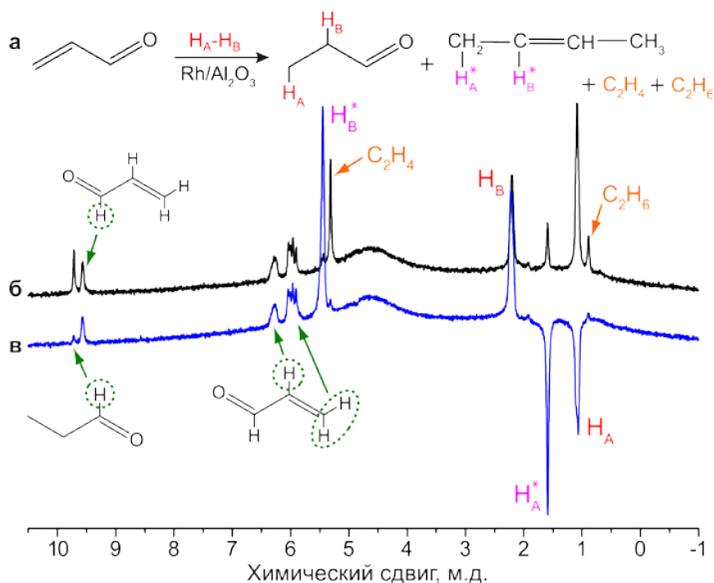


Рис. 1. (а) Схема реакции гидрирования акролеина параводородом на катализаторе  $Rh/Al_2O_3$ . (б–в) Спектры  $^1H$  ЯМР, зарегистрированные при гидрировании акролеина параводородом на катализаторе  $Rh/Al_2O_3$  (б) после остановки газового потока и (в) в газовом потоке.

катализаторах образовывался *n*-бутанол, однако эффекты ИППЯ для него не наблюдались, что может быть связано как с отсутствием пути парного присоединения  $H_2$  к связи  $C=O$ , так и с релаксацией гиперполяризации к термическому равновесию. С целью установления возможности парного присоединения  $H_2$  к связи  $C=O$  было проведено гидрирование насыщенных карбонильных соединений – ацетона и пропаналя. В случае обоих субстратов в небольших количествах образовывались термически поляризованные спирты, а также гиперполяризованный пропан, что можно объяснить протеканием гидрогенолиза связи  $C=O$ .

**Подраздел 1.2** третьей главы посвящён исследованию механизма гидродесульфуризации тиофена методом ИППЯ. При использовании катализатора  $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$  в этой реакции образовывались 1-бутен, 2-бутен и бутан, однако эффекты ИППЯ для них наблюдать не удалось. В то же время при гидрировании 1,3-бутадиена параводородом на этом катализаторе образовывались те же три продукта, при этом эффекты ИППЯ наблюдались для всех из них. Отсюда можно сделать вывод, что гидродесульфуризация тиофена на  $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$  идёт по маршруту гидрирования тиофена в дигидротиофен и тетрагидротиофен с последующей их десульфуризацией в углеводороды без промежуточного образования 1,3-бутадиена. В то же время при проведении гидродесульфуризации тиофена на  $Pt/TiO_2$  образовывались гиперполяризованные 1-бутен, 2-бутен и бутан, что означает, что на данном катализаторе эта реакция, вероятно, может протекать как по маршруту гидрирования, так и по маршруту прямой десульфуризации.

**Подраздел 1.3** третьей главы посвящён исследованию механизма гидрирования шестичленных циклических углеводородов на катализаторах  $Rh/TiO_2$ ,  $Pt/TiO_2$  и  $Pd/TiO_2$  методом ИППЯ. В гидрировании бензола и толуола единственными продуктами реакции были циклогексан и метилциклогексан, соответственно; при этом эффекты ИППЯ для них не наблюдались, что указывает на то, что в гидрировании шестичленных

ароматических углеводородов парный путь присоединения водорода либо вообще не реализуется, либо имеет очень малый вклад в общий маршрут реакции гидрирования. Также было проведено гидрирование параводородом возможных промежуточных продуктов восстановления бензола – циклогексена, 1,3-циклогексадиена и 1,4-циклогексадиена. В гидрировании циклогексена эффекты ИППЯ наблюдались для всех сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР реагента (Рис. 2). С помощью моделирования спектров ЯМР было установлено, что механизм гиперполяризации циклогексена заключается в его дегидрировании до 1,3-циклогексадиена с дальнейшим парным присоединением  $n\text{-H}_2$  к одной из связей  $\text{C}=\text{C}$ . В гидрировании 1,3-циклогексадиена эффекты ИППЯ также наблюдались для всех сигналов ЯМР

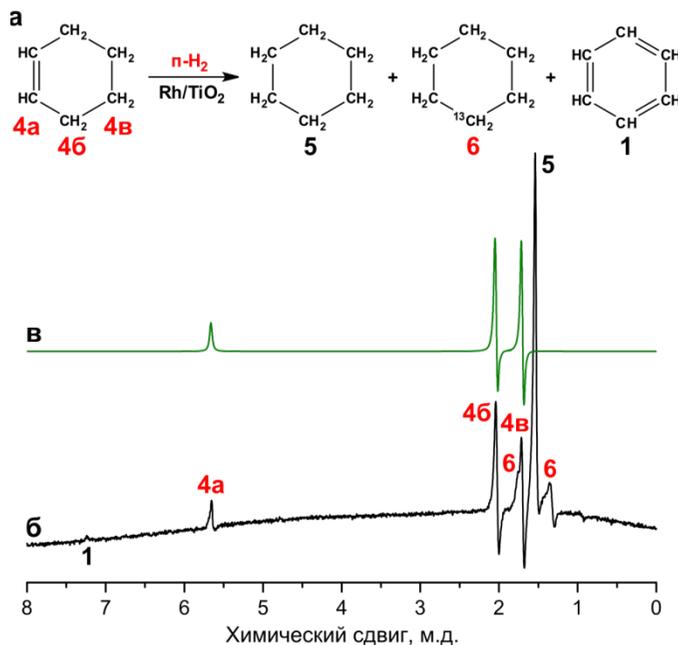


Рис. 2. (а) Схема реакции гидрирования циклогексена. (б) Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, зарегистрированный при гидрировании циклогексена  $n\text{-H}_2$  на катализаторе  $\text{Rh/TiO}_2$ . (в) Рассчитанный спектр гиперполяризованного циклогексена, полученного парным присоединением  $n\text{-H}_2$  к связи  $\text{C}=\text{C}$  1,3-циклогексадиена.

циклогексена, что означает, что на гетерогенном катализаторе возможна миграция связи С=С в циклогексене, в результате которой протоны, изначально находившиеся в молекуле *n*-H<sub>2</sub>, могут оказаться при связи С=С. В гидрировании 1,4-циклогексадиена эффекты ИППЯ также наблюдались для всех протонов циклогексена. С помощью моделирования спектров ЯМР было установлено, что на гетерогенном катализаторе 1,4-циклогексадиен изомеризуется в термодинамически более стабильный 1,3-циклогексадиен, который далее подвергается гидрированию.

**Подраздел 1.4** третьей главы посвящён исследованию механизма гидрирования фурана, 2,3-дигидрофурана (2,3-ДГФ) и 2,5-дигидрофурана (2,5-ДГФ) методом ИППЯ. При гидрировании фурана параводородом на Rh/TiO<sub>2</sub> образовывались гиперполяризованные тетрагидрофуран (ТГФ) и 2,3-ДГФ, что говорит о возможности парного присоединения H<sub>2</sub> к фурану. В гидрировании 2,3-ДГФ на Rh/TiO<sub>2</sub> эффекты ИППЯ наблюдались для ТГФ, а также для сигналов <sup>1</sup>H ЯМР групп СН реагента (но не для сигналов групп СН<sub>2</sub>). Данный результат указывает на протекание последовательного присоединения и отщепления атомов Н к 2,3-ДГФ через образование поверхностного тригидрофуранового интермедиата. В гидрировании 2,5-ДГФ на Rh/TiO<sub>2</sub> эффекты ИППЯ наблюдались для всех сигналов <sup>1</sup>H ЯМР ТГФ и 2,3-ДГФ, что указывает на то, что 2,5-ДГФ может изомеризоваться в 2,3-ДГФ, а также подвергаться дегидрированию в фуран (Рис. 3).

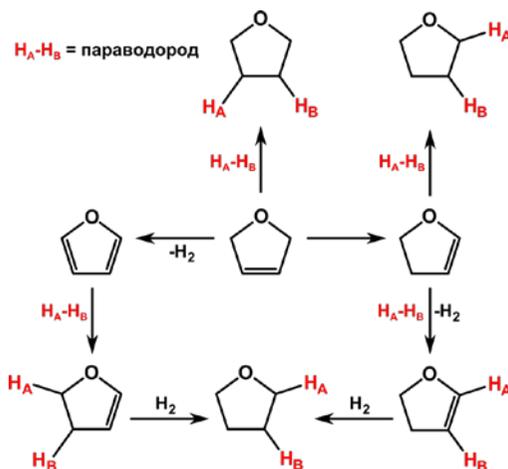


Рис. 3. Схема возможных процессов, протекающих при гидрировании 2,5-дигидрофурана параводородом на Rh/TiO<sub>2</sub>.

*Во втором разделе* третьей главы описаны результаты исследования кинетики реакций гетерогенного гидрирования методом ИППЯ. *Подраздел 2.1* посвящён изучению кинетических закономерностей парного и непарного присоединения водорода к пропилену на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для этих процессов были определены порядки реакции по водороду, которые оказались равны 0.7 и 0.1 соответственно. Такое существенное различие в порядках реакции указывает на то, что процессы парного и непарного присоединения H<sub>2</sub> к пропилену реализуются на различных типах активных центров катализатора.

*Подраздел 2.2* третьей главы посвящён изучению температурной зависимости скорости парного и непарного присоединения H<sub>2</sub> к пропилену на палладиевых катализаторах, нанесённых на алюмосиликатное стекловолокно (Pd/Al-Si). Было выяснено, что в диапазоне температур 175–275 °С энергии активации парного и непарного присоединения H<sub>2</sub> к пропилену имеют близкие значения (~60–70 кДж/моль). При более высоких температурах (275–350 °С) константа скорости парного присоединения достигает максимума, что можно объяснить снижением доли парности присоединения H<sub>2</sub>. Причинами этого могут быть ослабление адсорбции пропина на поверхности Pd при повышенных температурах, а также ускорение обратимых процессов адсорбции-десорбции пропина, что может приводить к облегчению миграции атомов H по поверхности металла.

*В третьем разделе* третьей главы описаны результаты изучения парного присоединения водорода на новых гетерогенных каталитических системах. *Подраздел 3.1* посвящён исследованию парного присоединения H<sub>2</sub> на катализаторе Au/MWCNT, представляющем собой изолированные атомы и малые кластеры золота на многостенных углеродных нанотрубках. В гидрировании 1,3-бутадиена на Au/MWCNT доля парности присоединения H<sub>2</sub> в случае образования 2-бутена оказалась равной 2%, в случае образования 1-бутена – не менее 6%, в случае образования бутана – не менее 11%. Эти значения парности существенно превышают обычно наблюдаемые в реакциях

гидрирования на нанесённых металлических катализаторах (1–2% или менее), что указывает на то, что создание изолированных активных центров является перспективным подходом для получения катализаторов, обеспечивающих высокую долю парности присоединения водорода.

**Подраздел 3.2** посвящён исследованию парного присоединения водорода к алкинам на медьсодержащих гетерогенных катализаторах  $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  и  $\text{Cu}_3\text{P}-\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  ( $\text{SiO}_{2-700}$  – частично дегидроксилированный при 700 °С оксид кремния,  $\text{Cu}_3\text{P}$  – трициклогексилфосфин). Катализатор  $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  показал высокую селективность в гидрировании 1-бутена в 1-бутан ( $\geq 97\%$ ) при конверсии реагента 37–81%. При использовании  $n\text{-H}_2$  наблюдались эффекты ИППЯ, что говорит о возможности парного присоединения  $\text{H}_2$  на медьсодержащих гетерогенных катализаторах (Рис. 4). Доли парности присоединения  $\text{H}_2$  составили не менее 0.2–0.6%. Катализатор  $\text{Cu}_3\text{P}-\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  оказался менее активным (конверсия  $< 10\%$ ), однако доля парности присоединения  $\text{H}_2$  на этом катализаторе оказалась значительно выше (не менее 2.7%). При этом  $\text{Cu}_3\text{P}-\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  оказался полностью неактивным как в гидрировании, так и в изомеризации 1-бутена, в то время как  $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  был активен в обоих процессах. Важно, что в гидрировании 1-бутена на  $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$  эффекты ИППЯ не наблюдались, что говорит о принципиальном различии в механизмах гидрирования связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$  на этом катализаторе. Таким образом, модифицирование катализатора  $\text{Cu}/\text{SiO}_{2-700}$   $\text{Cu}_3\text{P}$  приводит к значительному повышению его селективности к образованию алкенов в гидрировании алкинов, а также к увеличению доли парности присоединения  $\text{H}_2$ . Возможной причиной наблюдаемых результатов является селективное связывание  $\text{PCu}_3$  с более активными, но менее селективными активными центрами катализатора. Возрастание доли парности присоединения водорода можно объяснить затруднением миграции адсорбированных атомов H из-за наличия на поверхности лигандов  $\text{PCu}_3$ , что увеличивает вероятность присоединения к алкину двух атомов из одной молекулы  $\text{H}_2$ .

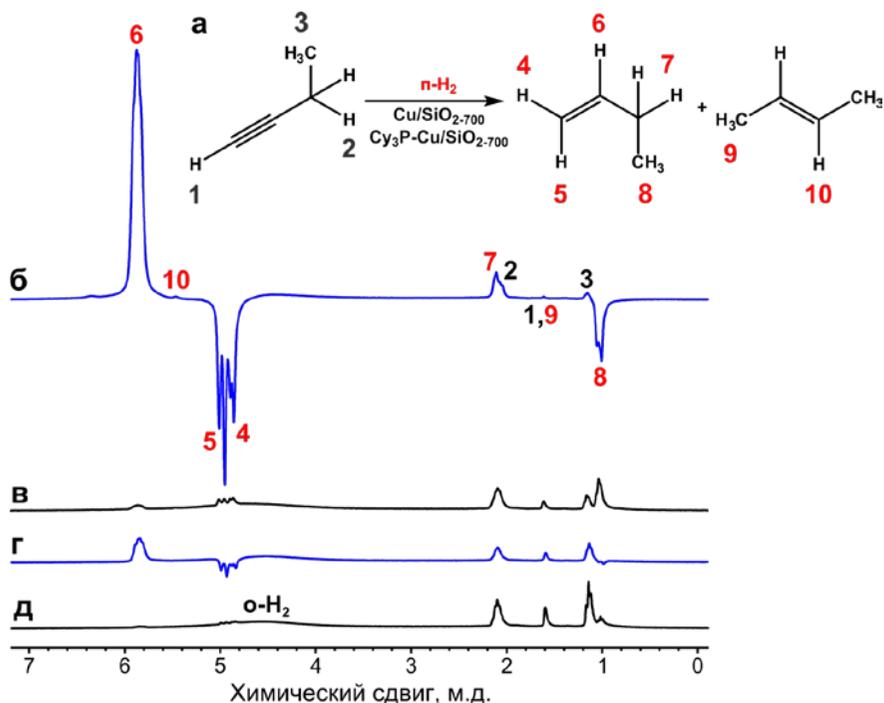


Рис. 4. (а) Схема реакции гидрирования 1-бутина. (б–в) Спектры <sup>1</sup>H ЯМР, зарегистрированные в ходе гидрирования 1-бутина параводородом на катализаторе Cu/SiO<sub>2-700</sub> (б) в потоке газа и (в) после его остановки. (г–д) Спектры <sup>1</sup>H ЯМР, зарегистрированные в ходе гидрирования 1-бутина параводородом на катализаторе Cy<sub>3</sub>P–Cu/SiO<sub>2-700</sub> (г) в потоке газа и (д) после его остановки.

**В четвёртом разделе** третьей главы описано применение парного присоединения водорода на гетерогенных катализаторах для получения гиперполяризованных биомолекул. **Подраздел 4.1** посвящён разработке подхода к получению гиперполяризованного этанола с использованием гетерогенного гидрирования параводородом. Была предложена схема проведения экспериментов, по которой смесь n-H<sub>2</sub> и паров винилацетата проходит через слой гетерогенного катализатора Rh/TiO<sub>2</sub>, на котором протекает гидрирование винилацетата в гиперполяризованный этилацетат.

Образующаяся газовая смесь далее барботируется через раствор NaOH в D<sub>2</sub>O, обеспечивающий гидролиз гиперполяризованного этилацетата до этанола и ацетата. Было показано, что данная схема проведения экспериментов действительно позволяет получать гиперполяризованный этанол (Рис. 5). Преимущества предложенного подхода заключаются в том, что (а) гиперполяризованный этанол и катализатор находятся в разных фазах и, более того, в разных местах экспериментальной установки, благодаря чему не требуется проводить стадию их разделения; (б) в нём не используются органические растворители; (в) газофазное гидрирование позволяет достичь высокой степени превращения реагента ( $\geq 95\%$ ) и (г) предложенный подход позволяет получать гиперполяризованный этанол в непрерывном режиме.

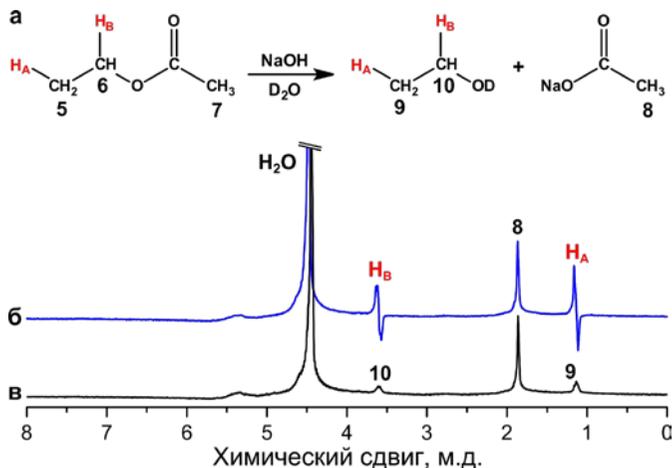


Рис. 5. (а) Схема реакции гидролиза гиперполяризованного этилацетата. (б–в) Спектры <sup>1</sup>H ЯМР, зарегистрированные в ходе гидрирования винилацетата *n*-H<sub>2</sub> на Rh/TiO<sub>2</sub> с последующим гидролизом раствором NaOH в D<sub>2</sub>O (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации.

В *подразделе 4.2* описаны результаты по переносу с протонов на ядра <sup>13</sup>C гиперполяризации, полученной с помощью парного присоединения параводорода на нанесённых металлических катализаторах. Перенос гиперполяризации на гетероядра позволяет значительно увеличить время её

жизни, что имеет большое значение для использования гиперполяризованных соединений в биомедицинских приложениях, а также может дать дополнительные возможности для исследования механизмов каталитических реакций. Было показано, что при жидкофазном гидрировании изотопно-обогащённого субстрата ( $1\text{-}^{13}\text{C}$ -винилацетата) на  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  с последующим переносом поляризации с помощью магнитного экрана с полем  $\sim 0.1$  мкТл в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР наблюдается интенсивный сигнал гиперполяризованного продукта реакции (Рис. 6). Реакцию гидрирования можно проводить как в органических растворителях (бензол, метанол), так и в воде, что более перспективно для потенциальных биомедицинских приложений. Более того, при проведении гидрирования в метаноле удалось детектировать сигнал  $^{13}\text{C}$  ЯМР этилацетата даже при использовании ненасыщенного предшественника с природным содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$  (1.1%).

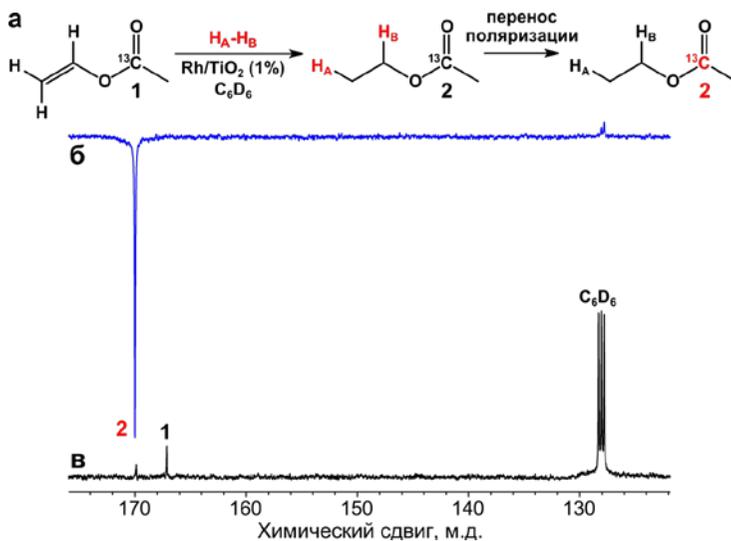


Рис. 6. (а) Схема реакции гидрирования  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -винилацетата. (б-в) Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР, зарегистрированные в ходе жидкофазного гидрирования  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -винилацетата параводородом в  $\text{C}_6\text{D}_6$  на  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  с последующим переносом поляризации на ядра  $^{13}\text{C}$  (б) сразу же после остановки потока газа и (в) после релаксации гиперполяризации.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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  $\text{Pt/TiO}_2$  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  $\text{Rh/TiO}_2$  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  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Pd/Al-Si}$  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  $\text{Au/MWCNT}$  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  $\text{Cu/SiO}_2$  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 винилацетату 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  $^{13}\text{C}$  и детектировать с помощью спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР.

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

#### **Статьи в международных рецензируемых журналах:**

1. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Bukhtiyarov, V. I., Kaptein, R., Koptyug, I. V. Kinetic Study of Propylene Hydrogenation over  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha,\beta$ -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.
- Corma, A., Salnikov, O. G., Barskiy, D. A., Kovtunov, K. V., Koptuyug, 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.
  - Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Koptuyug, I. V. Production of Catalyst-Free Hyperpolarised Ethanol Aqueous Solution via Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 13930.
  - Salnikov, O. G., Burueva, D. B., Barskiy, D. A., Bukhtiyarova, G. A., Kovtunov, K. V., Koptuyug, I. V. A Mechanistic Study of Thiophene Hydrodesulfurization by the Parahydrogen-Induced Polarization Technique // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7. – N. 21. – P. 3508–3512.
  - 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., Koptuyug, 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.
  - Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Salnikov, O. G., Shchepin, R. V., Coffey, A. M., Kovtunova, L. M., Bukhtiyarov, V. I., Koptuyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Toward Production of Pure  $^{13}\text{C}$  Hyperpolarized Metabolites Using Heterogeneous Parahydrogen-Induced Polarization of Ethyl [ $1\text{-}^{13}\text{C}$ ]acetate // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – N. 74. – P. 69728–69732.
  - Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Shchepin, R. V., Salnikov, O. G., Prosvirin, I. P., Bukhtiyarov, A. V., Kovtunova, L. M., Bukhtiyarov, V. I., Koptuyug, I. V., Chekmenev, E. Y. Production of Pure Aqueous  $^{13}\text{C}$ -Hyperpolarized Acetate Via Heterogeneous Parahydrogen-Induced Polarization // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – N. 46. – P. 16446–16449.
  - Salnikov, O. G., Liu, H.-J., Fedorov, A., Burueva, D. B., Kovtunov, K. V., Copéret, C., Koptuyug, 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., Koptuyug, I. V. Mechanistic Insight into Heterogeneous Hydrogenation of Furan Derivatives with the Use of Parahydrogen // ChemCatChem. – 2018. – V. 10. – N. 5. – P. 1178–1183.

### **Тезисы конференций:**

12. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Koptuyug, I. V. Investigation of acrolein hydrogenation over supported metal catalysts and kinetic study of propylene hydrogenation by Parahydrogen Induced Polarization (PHIP) // Proceedings of the International Symposium and Summer School “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter”, 9th meeting: «NMR in Heterogeneous Systems». – Saint-Petersburg. – 2012. – P. 55.
13. Salnikov, O. G., Barskiy, D. A., Koptuyug, I. V., Kovtunov, K. V. Parahydrogen induced polarization study of unsaturated compounds hydrogenation over supported metal catalysts // Proceedings of the EUROMAR 2013, Magnetic Resonance Conference. – Hersonissos (Crete, Greece). – 2013. – P. 578TH.
14. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Koptuyug, I. V. Investigation of mechanisms of heterogeneous hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds by parahydrogen-induced polarization (PHIP) // Proceedings of the Annual Meeting of the MPNS COST Action TD 1103 “European Network for Hyperpolarization Physics and Methodology in NMR and MRI”. – Zurich (Switzerland). – 2014. – P. 103.
15. Salnikov, O., Kovtunov, K., Barskiy, D., Koptuyug, I. New approaches for production and application of parahydrogen induced polarization (PHIP) in heterogeneous hydrogenations // Proceedings of the EUROMAR 2014, Magnetic Resonance Conference. – Zurich (Switzerland). – 2014. – P. SE547.
16. Сальников, О. Г., Коптюг, И. В., Ковтунов, К. В. Новые подходы к генерированию и применению индуцированной параводородом

- поляризации ядер при использовании гетерогенных каталитических систем // Материалы XXVI Симпозиума «Современная химическая физика». – Туапсе. – 2014. – С. 53.
17. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Burueva, D. B., Koptyug, I. V. Parahydrogen-Induced Polarization (PHIP): a Superior Tool for Mechanistic Studies of Heterogeneous Catalytic Reactions // Proceedings of the XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources". – Kazan. – 2015. – P. 487–488.
18. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. Mechanisms of heterogeneous catalytic processes on nanostructured materials studied by parahydrogen-induced polarization technique // Japan-Russia Joint Seminar "Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure". – Sendai (Japan). – 2016. – P. 62.
19. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Coffey, A. M., Chekmenev, E. Y., Koptyug, I. V. Production of hyperpolarized contrast agents by heterogeneous parahydrogen-induced polarization // Proceedings of the EUROMAR 2016, Magnetic Resonance Conference. – Aarhus (Denmark). – 2016. – P. SE17.
20. Salnikov, O. G., Kovtunov, K. V., Barskiy, D. A., Chekmenev, E. Y., Koptyug, I. V. Production of hyperpolarized contrast agents using heterogeneous hydrogenation with parahydrogen // Proceedings of the IV School for Young Scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics". – Novosibirsk. – 2016. – P. 41.
21. Salnikov, O. G., Burueva, D. B., Kovtunov, K. V., Bukhtiyarov, V. I., Koptyug, I. V. Mechanisms of Heterogeneous Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated Carbonyl Compounds and Thiophene Hydrodesulfurization Studied Using Parahydrogen-induced Polarization Technique // X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions". – Svetlogorsk. – 2016. – P. 87.
22. Salnikov, O. G., Burueva, D. B., Kovtunov, K. V., Koptyug, I. V. Mechanistic

studies of reactions on nanosized catalysts with the use of parahydrogen // IV Scientific Conference “Boreskov Readings” dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov. – Novosibirsk. – 2017. – P. 43.

**САЛЬНИКОВ Олег Георгиевич**

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНДУЦИРОВАННОЙ ПАРАВОДОРОДОМ  
ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 24.07.2018. Заказ № 39.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>