

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Проточный метод *in situ* MAS ЯМР в исследованиях индуцированной параводородом поляризации ЯМР сигналов»

Арзуманов Сергей Суренович

Введение

Индукцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) – эффект, наблюдаемый в ЯМР спектрах, который обусловлен неравновесной заселенностью ядерных спиновых состояний в молекуле параводорода и позволяет значительно (до 10^2 – 10^4 раз) повысить чувствительность ЯМР спектров. В настоящее время эксперименты с ИППЯ широко применяются для исследования жидкофазных систем методом ЯМР спектроскопии. Основные приложения данной методики – определение строения гидридных комплексов переходных металлов и изучение процессов гидрирования с их участием (интермедиаты, механизм, кинетика, регио- и стереоселективность). [1] Интересным и неожиданным оказалось то, что для твердофазных систем также возможно наблюдать эффект ИППЯ. Было показано, что индуцированная параводородом поляризация наблюдается при гидрировании олефинов на гетерогенных катализаторах (иммобилизованные комплексы Rh, нанесенные металлические катализаторы Pt и др.) [2,3], а также при диссоциативной адсорбции водорода на оксиде цинка ZnO [4]. По данному направлению (в отличие от ИППЯ в жидкофазных системах) насчитывается всего лишь несколько публикаций, и можно ожидать, что будущие исследования предоставят новые интересные результаты (в частности, объяснение механизма парного гидрирования на гетерогенных катализаторах), и также будут развиваться практические приложения (например, получение на гетерогенных катализаторах гидрирования гиперполяризованных жидкостей/газов для повышения чувствительности в ЯМР-томографии).

Основная идея данного проекта – применить для изучения ИППЯ в твердофазных системах метод ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле (MAS ЯМР). Данный метод ЯМР специфичен именно для твердофазных образцов (позволяет улучшить разрешение, которое обычно низко по сравнению с жидкими образцами), и, насколько это можно заключить из анализа литературы, до настоящего времени не применялся для регистрации спектров ЯМР с ИППЯ в твердофазных системах. Существенным моментом предлагаемого подхода является необходимость осуществлять регистрацию MAS ЯМР спектров в проточных условиях, поскольку известно, что неравновесное гиперполяризованное состояние ядерных спинов подвергается быстрой релаксации (эффект ИППЯ пропадает за времена $\sim 10^1$ секунд) и, следовательно, эксперимент неосуществим в реакторе закрытого типа. Впервые конструкция датчика MAS ЯМР с непрерывным потоком

реагентов была предложена проф. М. Хунгером в 1995 г. [5] Было продемонстрировано успешное её применение, в частности для изучения механизмов превращения углеводов на твердых кислотных катализаторах методами *in situ* ^1H и ^{13}C ЯМР в условиях непрерывного потока реагентов. [6] Потенциал данной методики для исследования ИППЯ, однако, остается невыясненным, чему препятствует, по всей видимости, весьма ограниченное количество проточных MAS ЯМР датчиков (единицы по всему миру). В связи с этим, в рамках данного поискового проекта предполагается адаптировать один из имеющихся ЯМР датчиков для работы в условиях непрерывного потока реагентов и выяснить возможность и условия наблюдения эффекта индуцированной параводородом поляризации (ИППЯ) с помощью метода проточного *in situ* ЯМР высокого разрешения в твердом теле.

Цель работы

Исследование возможностей метода *in situ* MAS ЯМР спектроскопии в применении к экспериментам с индуцированной параводородом поляризацией ЯМР сигналов.

Основные задачи

- 1) Создание экспериментальной установки для регистрации MAS ЯМР спектров в условиях непрерывного потока реагентов.
- 2) Разработка методики для проведения экспериментов с индуцированной параводородом поляризацией в проточном ЯМР датчике и осуществление экспериментов с целью выяснить возможности данного метода в исследовании эффекта ИППЯ.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- 1) На первом этапе планируется создание экспериментальной установки, которая позволит подавать непрерывный поток реагентов на катализатор во время регистрации ЯМР спектра. Потребуется осуществить доработку конструкции имеющегося обычного датчика MAS ЯМР (в настоящий момент датчик может применяться только для исследований в условиях закрытого микрореактора). Также будет создана проточная установка, необходимая для управления потоками реагентов, подающихся в ЯМР датчик.
- 2) На втором этапе потребуется разработка методики для осуществления ЯМР экспериментов с ИППЯ в проточном ЯМР датчике. Будет осуществлен поиск оптимальных

способов тренировки катализатора и условий проведения экспериментов (температура, скорость потоков и т.д.).

3) На третьем этапе будут проведены эксперименты с индуцированной параводородом поляризацией ЯМР сигналов с целью выявить возможности метода проточного *in situ* MAS ЯМР в данных исследованиях. Исследование планируется начать с гетерогенных систем, где уже обнаружено явление ИППЯ (гидрирование олефинов в присутствии нанесенных металлических катализаторов). При положительных результатах будет предпринят поиск новых систем, где эффект ИППЯ потенциально может присутствовать, однако не был экспериментально зарегистрирован.

Реализация данного проекта позволит, во-первых, создать в Институте катализа первую в России экспериментальную установку (датчик ЯМР + модуль управления потоками), позволяющую регистрировать спектр MAS ЯМР в проточных условиях. В настоящее время исследования с применением данного метода развиваются исключительно за рубежом. Во-вторых, будут выявлены возможности метода проточного MAS ЯМР в экспериментах с ИППЯ, что потенциально может иметь большое значение для будущих приложений метода индуцированной параводородом поляризации в исследованиях процессов гидрирования и гидроформилирования на гетерогенных катализаторах.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Для выполнения данного проекта в Институте катализа имеется ЯМР спектрометр Bruker Avance-400.

Использованная литература

- (1) Bowers C.R., Sensitivity Enhancement Utilizing Parahydrogen, *Encyclopedia on Nuclear Magnetic Resonance*; Eds. Grant D.M., Harris R.K., Wiley: NY, 2002, Vol. 9, 750.
- (2) Koptyug I.V., Kovtunov K.V., Burt S.R., Sabieh Anwar M., Hilty C., Han S.-I., Pines A., Sagdeev R.Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5580.
- (3) Kovtunov K.V., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1492.
- (4) Carson P.J., Bowers C.R., Weitekamp D.P., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11821.
- (5) Hunger M., Horvath T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1423.
- (6) Hunger M., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2008**, *53*, 105.