

УДК 544.47

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ ЭТИЛЕНА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА ПАРАВОДОРОДОМ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ ИРИДИЯ

© 2023 г. И. В. Сковпин¹, С. В. Связов^{1,2}, Д. Б. Буруева¹, Л. М. Ковтунова^{1,3}, А. В. Нартова³, Р. И. Квон³, академик РАН В. И. Бухтияров³, член-корреспондент РАН И. В. Коптюг^{1,*}

Поступило 29.12.2022 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принято к публикации 17.03.2023 г.

В работе получены и охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии иммобилизованные комплексы родия и иридия. Впервые удалось зарегистрировать гиперполяризованный ^{13}C -этилен непосредственно в газовой фазе в реакции гидрирования параводородом ацетилена с природным содержанием изотопа ^{13}C на иммобилизованных комплексах иридия. Анализ формы линий поляризованного ^{13}C -этилена однозначно указывает на то, что присоединение водорода к тройной связи ацетилена на иридиевых иммобилизованных комплексах протекает стереоселективно по пути *син*-присоединения. Показано, что реакция селективного гидрирования ацетилена параводородом на иммобилизованных комплексах иридия является эффективным химическим способом обогащения ядерных спиновых изомеров этилена.

Ключевые слова: гиперполяризация, параводород, индуцированная параводородом поляризация ядер, ЯМР, гетерогенный катализ, иммобилизованные комплексы, РФЭС, селективное гидрирование, этилен

DOI: 10.31857/S2686953522600933, EDN: HPUROO

ВВЕДЕНИЕ

Этилен является важным химическим соединением, широко применяющимся в полимерной промышленности. Термический крекинг нефтепродуктов, используемый для производства этилена, не позволяет получать этилен требуемой чистоты (не более 0.0005% ацетиленовых фракций [1]). Таким образом, селективное каталитическое гидрирование ацетилена является основным подготовительным этапом очистки этилена для полимерной промышленности.

Помимо практической значимости реакция селективного гидрирования ацетилена имеет

важное фундаментальное значение, поскольку является практически единственным способом обогащения ядерных спиновых изомеров этилена за счет использования параводорода [2]. На данный момент существует теоретическая модель для описания взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена [3], однако для ее проверки необходимы соответствующие экспериментальные данные. Существуют также другие методы обогащения ядерных спиновых изомеров многоатомных молекул, самым эффективным из которых является метод светоиндуцированного дрейфа (СИД) [4], успешно использованный для молекул этилена [5]. Однако метод СИД не позволяет получать достаточные для многих исследований количества обогащенного этилена.

В основе химического обогащения спиновых изомеров этилена лежит метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) [2]. Метод ИППЯ заключается в сохранении первоначальной спиновой корреляции между атомами водорода, пришедшими из одной молекулы параводорода (p-H_2), в интермедиатах и продуктах реакции гидрирования ненасыщенных субстратов и

¹ Международного томографического центра
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: koptug@tomo.nsc.ru

наблюдении существенно усиленных (в теории до 10^4 – 10^5 раз) сигналов ЯМР [6]. Полный ядерный спин параводорода, который является источником существенно неравновесной заселенности ядерных спиновых уровней в методе ИППЯ, равен 0. По этой причине в реакции ацетилена (полный ядерный спин атомов водорода $I = 0$ или 1) с параводородом ($I = 0$) происходит неравновесное заселение ядерных спиновых состояний продукта реакции, в том числе не образуются молекулы этилена с полным ядерным спином четырех атомов водорода $I = 2$ [3]. Это приводит к неравновесному соотношению ядерных спиновых изомеров этилена, образовавшегося в реакции гидрирования ацетилена параводородом.

Следует отметить, что в случае гидрирования параводородом ацетилена, содержащего только изотоп ^{12}C , эффект ИППЯ наблюдаться не будет, и обогащение ядерных спиновых изомеров этилена методом ЯМР зафиксировать непосредственно не получится. Это связано с тем, что наблюдение эффекта ИППЯ требует магнитной неэквивалентности атомов водорода, пришедших в продукт из p-H_2 , в то время как в молекуле этилена без изотопной метки все атомы водорода магнитно-эквивалентны. Известно также, что ацетилен содержит $\sim 2.2\%$ молекул с ядрами ^{13}C (природное содержание $^{13}\text{C} \sim 1.1\%$). Таким образом, при гидрировании таких молекул в спектре ^1H ЯМР возможно наблюдение сигналов ИППЯ от молекул ^{13}C -этилена, так как атомы водорода оказываются в магнитно-неэквивалентных положениях. В частности, было показано, что гомогенное гидрирование ацетилена в растворе катализатора Уилкинсона действительно позволяет наблюдать ИППЯ на ^{13}C -этилене с природным содержанием ядер ^{13}C [7]. Более того, форма сигналов ИППЯ показала стереоселективный характер присоединения водорода к ацетилену на данном комплексе. Другой способ детектирования неравновесного соотношения между ядерными спиновыми изомерами этилена заключается в проведении последующей реакции электрофильного присоединения к этилену сразу после его получения [2, 8]. Этот способ позволяет нарушить симметрию продукта реакции, в результате чего протоны, пришедшие в продукт из молекулы p-H_2 , становятся магнитно-неэквивалентными, и наблюдаются усиленные сигналы в случае неравновесного соотношения между ядерными спиновыми изомерами этилена.

Эффект ИППЯ часто наблюдается в контексте гомогенного каталитического гидрирования на комплексах переходных металлов (Rh, Ir и т.д.) [9]. Это обусловлено тем, что активация молекулы H_2 на этих комплексах реализуется через парное окислительное присоединение. Тем не менее наличие гомогенного катализатора ограничивает

область применения метода ИППЯ, так как многие перспективные области применения (например, биомедицинская диагностика методом магнитно-резонансной томографии) требуют быстрого удаления катализатора после получения гиперполяризованного продукта. С другой стороны, была показана возможность наблюдения эффектов ИППЯ в гетерогенных реакциях гидрирования сначала на иммобилизованных комплексах металла [10], а затем и на нанесенных металлических катализаторах ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [11]. Как правило, использование нанесенных металлических катализаторов приводит к относительно невысокой селективности к парному присоединению p-H_2 , порядка 1–3% [12]. В ряде случаев показана возможность получения более высокой селективности к парному присоединению p-H_2 , например, при гидрировании пропилена на родиевом катализаторе, в котором наночастицы родия были нанесены на диоксид титана, получено значение около 7% [13]. Предполагается, что низкая эффективность нанесенных металлических катализаторов в парном присоединении параводорода связана с активной миграцией хемосорбированного водорода по поверхности катализатора и, следовательно, потерей коррелированного спинового состояния p-H_2 . Подвижность атомов водорода может быть подавлена путем перехода к биметаллическим [14, 15] или одноатомным гетерогенным катализаторам [16].

С другой стороны, известно, что иммобилизованные катализаторы, представляющие собой комплекс переходного элемента (предкатализатор гомогенного гидрирования), ковалентно прикрепленный к поверхности носителя через линкерную цепочку, также способны генерировать ИППЯ [17–19]. Для таких катализаторов предполагается сохранение механизма гомогенного предшественника и, следовательно, для них можно ожидать высокое значение селективности по отношению к парному присоединению p-H_2 . Было показано, что в реакции газофазного гидрирования пропина с использованием p-H_2 на иридиевом комплексе, иммобилизованном на силикагеле посредством ковалентной связи с RPh_2 -группой линкера, селективность по отношению к парному присоединению составляет 10% [20]. Таким образом, исследование гидрирования ацетилена параводородом на иммобилизованных катализаторах актуально как для получения этилена, обогащенного определенными спиновыми изомерами, так и для изучения их взаимопревращений.

В данной работе, в контексте получения гиперполяризованного этилена и, как следствие, обогащения этилена спиновыми изомерами, исследовались особенности создания неравновесных состояний ядерных спинов этилена в реакции гетерогенного гидрирования ацетилена пара-

водородом на иммобилизованных комплексах иридия и родия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Иммобилизованные комплексы иридия и родия были приготовлены взаимодействием исходных димерных комплексов $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ или $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (где COD – *цис,цис*-1,5-циклооктадиен) с группами $-\text{SH}$ (Rh^{S} , Ir^{S}) или $-\text{PPh}_2$ (Ir^{P}) линкерных цепочек модифицированного силикагеля. Предполагается, что при таком взаимодействии происходит разрушение исходного димерного комплекса с образованием плоского комплекса $[\text{M}(\text{COD})(\text{L})\text{Cl}]$ (где M – Rh или Ir; L – группы $-\text{SH}$ или $-\text{PPh}_2$ линкерных цепочек) по аналогии с образованием комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ в результате взаимодействия $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ с трифенилфосфином PPh_3 [21]. Детальная методика приготовления катализаторов описана в экспериментальной части. Схематичное изображение иммобилизованных комплексов и их обозначения представлены на схеме 1. Структура иммобилизованного комплекса Ir^{P} была ранее подтверждена методом твердотельного ^{31}P ЯМР с вращением под магическим углом в работе [20]. В спектре ^{31}P ЯМР присутствует дополнительный сигнал, соответствующий координированным группам $-\text{PPh}_2$ линкерной цепи; в то же время наблюдается падение интенсивности сигнала от свободных групп $-\text{PPh}_2$ линкерной цепи. Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) иммобилизованного комплекса Ir^{P} показал, что атомное соотношение Ir/Cl составляет 1.1 (табл. 1). Изучение Ir^{S} и Rh^{S} методом РФЭС показало, что соотношение M/Cl равно 1.2 и 1.0 соответственно. Кроме того известно, что носители, модифицированные серосодержащими линкерными цепочками, широко применяются для удаления гомогенных катализаторов из раствора, так как комплексы металлов ковалентно связываются с атомами серы [22–24]. Таким образом, можно предполагать образование иммобилизованных комплексов, структуры которых представлены на схеме 1.

Изучение катализаторов Ir^{P} , Ir^{S} и Rh^{S} методом РФЭС показало, что для иридиевых катализаторов энергии связи линии $\text{Ir}4f_{7/2}$ равны 61.5 эВ (для Ir^{P}) и 61.8 эВ (для Ir^{S}), для родиевого катализатора линия $\text{Rh}3d_{5/2}$ наблюдалась на 308.4 эВ (рис. 1). Известно, что в комплексе $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ энергия связи ($E_{\text{св}}$) линии $\text{Ir}4f_{7/2}$ равна 61.5 эВ [25]. В то же время для исходных комплексов $[\text{M}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ характерны значения $E_{\text{св}}(\text{Ir}4f_{7/2}) = 61.3$ эВ и $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2}) = 308.7$ эВ [26]. Таким образом, зарядовое состояние иридия и родия в приготовленных катализаторах соответствует степени окисле-

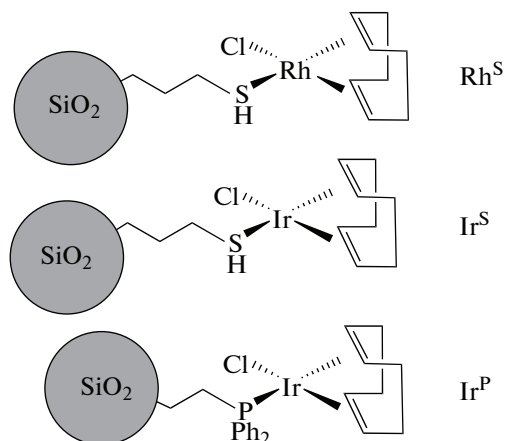


Схема 1. Схематичное представление исследуемых в работе иммобилизованных комплексов.

ния металла (иридия или родия) +1. Небольшое увеличение энергий связи мы объясняем [20] смещением электронной плотности с атома иридия на π -акцепторные лиганды при закреплении комплекса на гетероатоме линкеров (S, P), причем тиольная группа является более сильным π -акцептором по сравнению с фосфиновой группой. Кроме того, изменение положения линии $\text{S}2p$ в сторону меньших значений энергии связи для исходного образца Ir^{S} (162.8–162.9 эВ), по сравнению с носителем (163.9 эВ), согласуется с ожидаемым увеличением электронной плотности на ядрах серы в иммобилизованном комплексе.

Каталитическая активность Ir^{P} , Ir^{S} и Rh^{S} исследовалась в реакции гидрирования ацетилена параводородом в газовой фазе. Температура реакции варьировалась в диапазоне от 25 до 120°C. Навеска катализатора помещалась на дно ампулы ЯМР вне чувствительной зоны датчика. Смесь реагентов (ацетилен : $\text{p-H}_2 = 1 : 4$) подавалась по системе капилляров непосредственно к катализатору. Таким образом, реакция проводилась в сильном магнитном поле спектрометра ЯМР (эксперимент PASADENA [27]). Спектры ^1H ЯМР

Таблица 1. Атомные соотношения элементов для иммобилизованных катализаторов, определенные из рентгеновских фотоэлектронных спектров. M – металл (Ir или Rh); S, P – атомы линкера

Образец	Атомные соотношения		
	M/Si	M/Cl	M/атом линкера
Rh^{S}	0.077	1.0	1.0
Ir^{S}	0.094	1.2	1.0
Ir^{P}	0.036	1.1	0.5

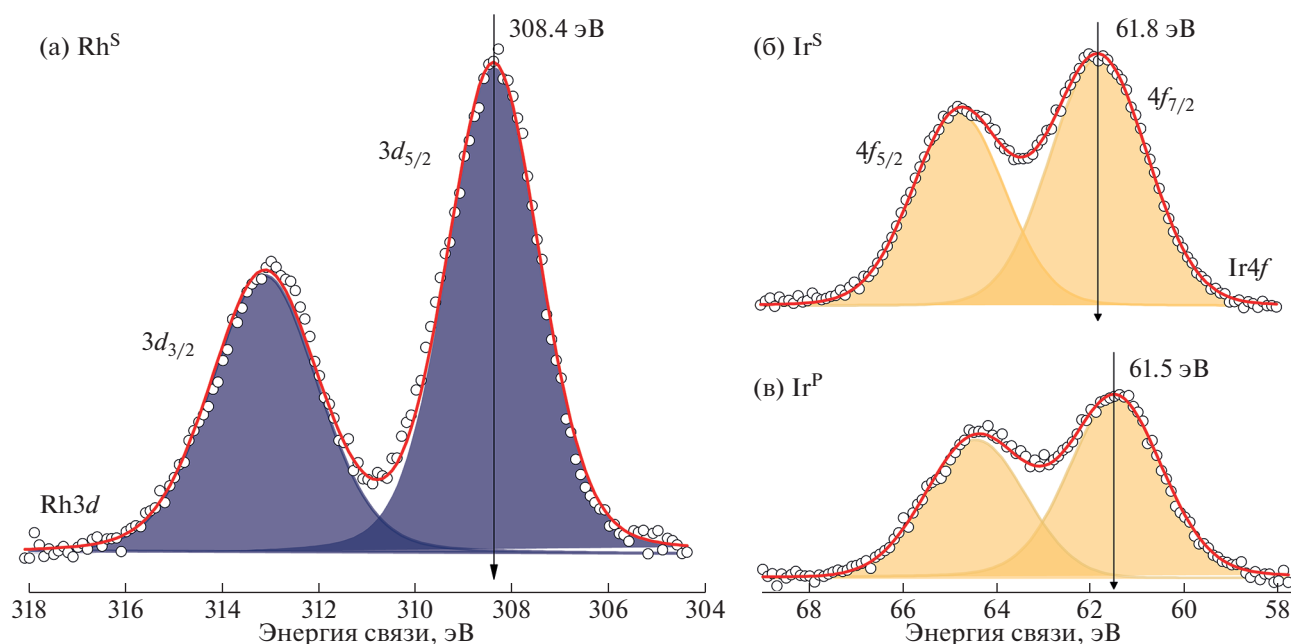


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Rh3d и Ir4f, полученные для иммобилизованных катализаторов Rh^S (а), Ir^S (б) и Ir^P (в).

регистрировались в условиях постоянного потока реагентов ($4.6 \text{ ст. см}^3 \text{ с}^{-1}$) через катализатор при постоянном давлении 3.7 бар на спектрометре Bruker AV 300 (300 МГц) с использованием радиочастотного импульса с углом поворота 45° . В свою очередь, для определения конверсии ацетилена регистрировались спектры ^1H ЯМР продуктов реакции в тепловом равновесии после остановки потока во второй ампуле ЯМР с помощью 90° -импульса. Детальное описание установки представлено в экспериментальной части. Данные по конверсии и селективности к образованию этилена для иммобилизованных комплексов представлены в табл. 2.

Было найдено, что для Ir^S, Ir^P и Rh^S заметная каталитическая активность, достаточная для надежного анализа получаемых методом ЯМР-дан-

ных, наблюдается при температуре реакции 120°C . В спектрах ^1H ЯМР реакционной смеси зарегистрированы сигналы, соответствующие продуктам реакции гидрирования ацетилена ($\delta = 1.49 \text{ м. д.}$): этилену ($\delta = 5.31 \text{ м. д.}$) и этану ($\delta = 0.89 \text{ м. д.}$), (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры было ограничено техническими возможностями нагревательного модуля спектрометра ЯМР. Следует добавить, что помимо сигналов ацетилена, этилена и этана, в спектре ^1H ЯМР реакционной смеси присутствует сигнал с химическим сдвигом $\delta = 1.9 \text{ м. д.}$, соответствующий CH_3 -группам ацетона, который находится в баллоне с ацетиленом в качестве стабилизатора (рис. 2). Конверсия ацетилена для катализаторов Ir^S и Ir^P составила 1.2 и 0.5% соответственно (рис. 2, рис. Д1). Относительно высокая активность катализатора Ir^S объ-

Таблица 2. Значения конверсии и селективности к образованию этилена для иммобилизованных катализаторов Ir^P, Ir^S и Rh^S, а также нанесенных металлических катализаторов Ir/SiO₂ и Rh/SiO₂. Условия проведения реакции: температура 120°C , общее давление 3.7 бар, скорость потока реагентов $4.6 \text{ ст. см}^3 \text{ с}^{-1}$, мольное соотношение ацетилен : п-Н₂ = 1 : 4. Содержание металла определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа

Образец	Содержание металла, вес. %	Навеска, мг	Конверсия, %	Селективность, %
Rh ^S	10	20	0.3	79
Ir ^S	13	30	1.2	88
Ir ^P	4	30	0.5	89
Ir/SiO ₂	5	30	0	—
Rh/SiO ₂	5	20	65	16

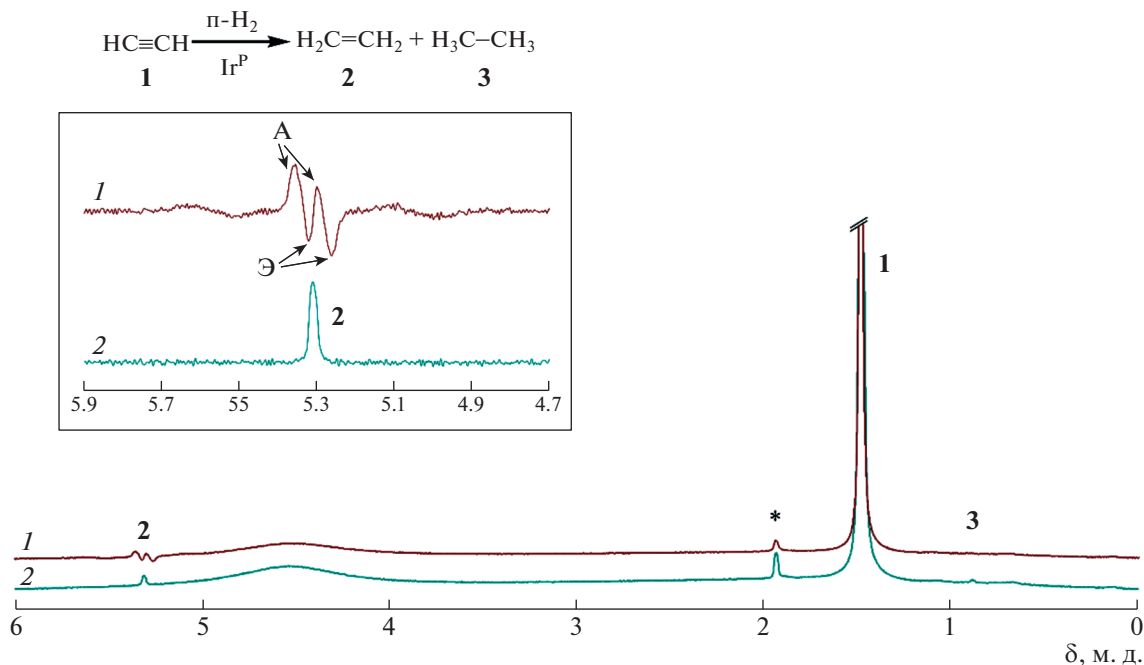


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР реакционной смеси, зарегистрированные при пропускании смеси ацетилен/п- H_2 через катализатор Ir^{P} при температуре 120°C , давлении 3.7 бар и потоке $4.6 \text{ ст. см}^3 \text{ с}^{-1}$ (1), и после релаксации гиперполяризации к тепловому равновесию (2). Спектры записаны с 128-кратным накоплением сигнала и представлены в одинаковом масштабе. Звездочкой отмечен сигнал от примесного ацетона. Область спектра 4.7–5.9 м. д. увеличена и представлена отдельно на вставке.

ясняется более высоким массовым содержанием иридия (табл. 2), что также подтверждается более высоким атомным соотношением Ir/Si , которое было определено из спектров РФЭС (табл. 1). Видно, что для иридиевых иммобилизованных катализаторов замена серосодержащего лиганда $-\text{SH}$ на фосфорсодержащий лиганд $-\text{PPh}_2$ не оказало существенного влияния на селективность к образованию этилена: 88% для Ir^{S} и 89% для Ir^{P} . Интересно, что тестирование нанесенного иридиевого катализатора Ir/SiO_2 с близким содержанием активного компонента (5 вес. %) в аналогичных условиях (120°C и 3.7 бар) показало отсутствие какой-либо активности этого катализатора в газофазном гидрировании ацетилена (рис. Д3). По всей видимости, в данных условиях у катализатора Ir/SiO_2 все активные центры заняты ацетиленом.

Родиевый иммобилизованный катализатор Rh^{S} продемонстрировал сопоставимую с Ir^{S} и Ir^{P} активность: конверсия ацетилена составила 0.3%. Селективность к образованию этилена для него составила 79% (табл. 2, рис. Д2). Однако тестирование нанесенного металлического родиевого катализатора Rh/SiO_2 (5 вес. %) в аналогичных условиях показало, что данный катализатор очень активен в реакции гидрирования ацетилена: конверсия составила 65% (табл. 2), а селективность к образованию этилена – 16% (рис. Д3).

Интересно, что поведение нанесенного металлического катализатора Rh/SiO_2 существенно отличается от Rh^{S} ; по всей видимости, учитывая существенные отличия в конверсии ацетилена на Rh^{S} и Rh/SiO_2 , можно заключить, что при гидрировании на Rh^{S} реакция протекает исключительно на иммобилизованном комплексе, так как наличие металлической фазы, как правило, проявлялось бы в большей конверсии субстрата. Данное предположение подтверждается результатами РФЭС: для катализатора Rh^{S} металлическое состояние родия не зафиксировано (рис. 1).

Следует также отметить, что при гидрировании ацетилена на Rh/SiO_2 в спектре ^1H ЯМР реакционной смеси помимо сигналов этилена и этана (продукта гидрирования этилена), зарегистрированы сигналы продуктов димеризации – 1-бутена, 2-бутена и бутана, а также продукта крекинга – метана (рис. Д3). Примечательно, что в спектре отсутствуют поляризованные сигналы от 1,3-бутадиена (а именно метиленовые протоны с $\delta = 4.98$ м. д. и $\delta = 5.12$ м. д.). Данный факт указывает на то, что димеризуется именно этилен, а не ацетилен. Наблюдение поляризованных сигналов от 1-бутена и 2-бутена можно объяснить димеризацией фрагментов C_2 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$) на поверхности катализатора и последующим парным присоединением параводорода;

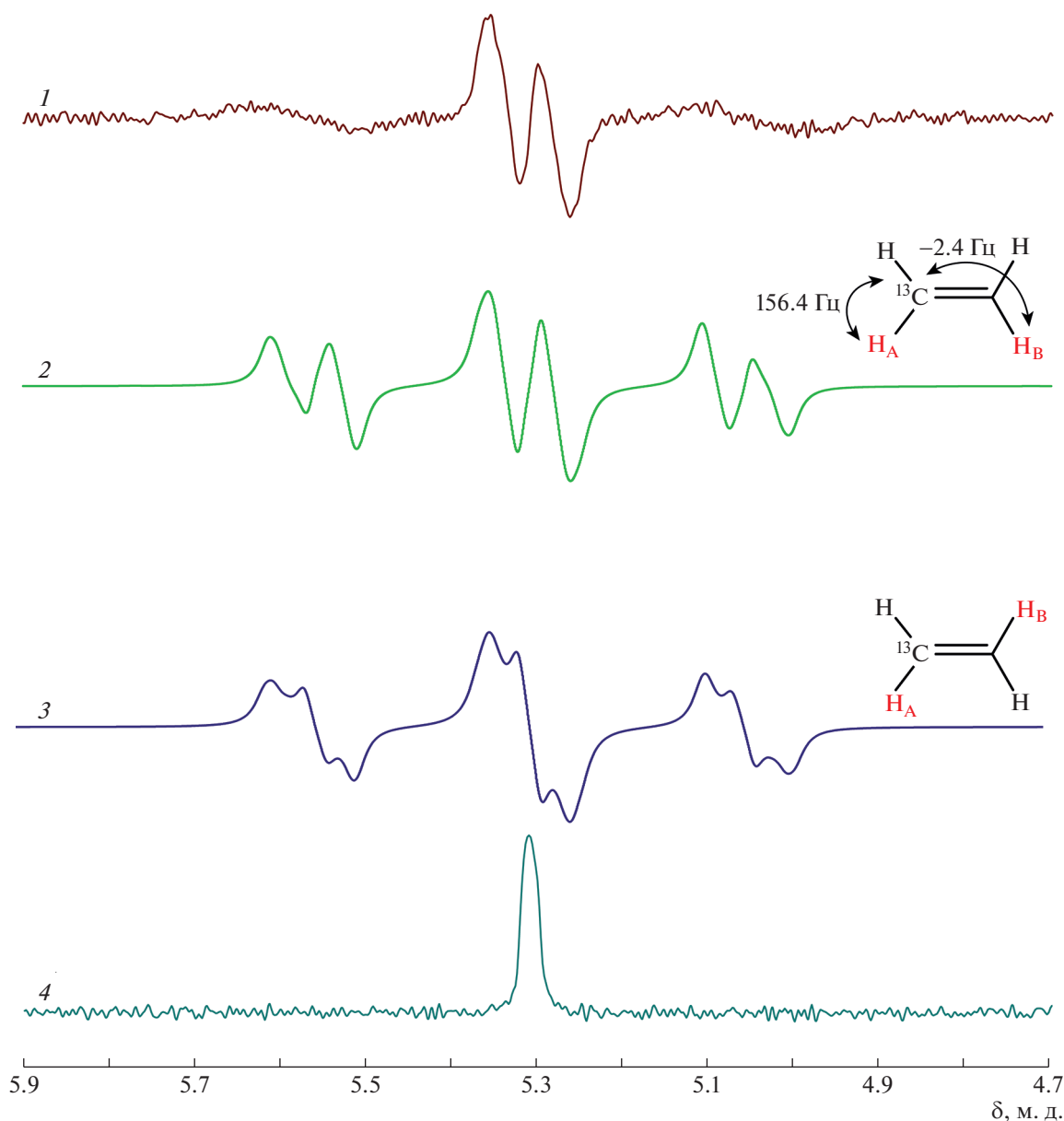


Рис. 3. Экспериментальные спектры ^1H ЯМР этилена, образующегося при гидрировании ацетилена на иммобилизованном комплексе Ir^{P} при потоке газовой смеси $4,6 \text{ ст. см}^3 \text{ с}^{-1}$ (1), и после релаксации гиперполяризации к тепловому равновесию (4); а также модельные спектры ^{13}C -этилена, полученного путем *син*- (2) или *анти*-присоединения (3) параводорода. Представлены значения констант спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}-\text{H})$, объясняющие нарушение магнитной эквивалентности атомов водорода H_A и H_B , пришедших из параводорода.

похожие явления наблюдались при гидрировании акролеина [28].

Интересно, что при гидрировании ацетилена на катализаторе Ir^{P} сигнал этилена имеет сложную антифазную структуру. Видно, что в спектре ^1H ЯМР наблюдается чередование абсорбционных (А) и эмиссионных (Э) линий вида АЭАЭ (рис. 2). Как уже упоминалось во введении, в случае гидрирования параводородом ацетилена, содержащего только изотоп ^{12}C , эффект ИППЯ на-

блюдаться не будет, а сигнал ^1H ЯМР образующихся молекул этилена будет представлять собой одиночную линию без какой-либо структуры. Однако среди молекул ацетилена существуют молекулы, содержащие одно ядро ^{13}C ; учитывая природное содержание изотопа ^{13}C , доля таких молекул составляет 2.2%. При гидрировании таких молекул параводородом будут наблюдаться усиленные сигналы ^1H ЯМР молекул ^{13}C -этилена, так как атомы водорода (H_A и H_B) оказывают

ся в магнитно-неэквивалентных положениях, поскольку константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}_\text{A}$ и $^{13}\text{C}-\text{H}_\text{B}$ отличны (рис. 3). В случае катализатора Ir^S наличие ИППЯ менее выражено и проявляется в виде антифазных сигналов на фоне синглетного сигнала этилена (рис. Д1). Моделирование формы сигнала ИППЯ для ^{13}C -этилена показывает, что реализуется *син*-присоединение p-H_2 к тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ацетилена, т.е. оба присоединившихся атома водорода оказываются по одну сторону относительно двойной связи этилена (рис. 3, спектр 2).

Усиление сигнала ЯМР, достигаемое за счет ИППЯ при гидрировании ацетилена на Ir^P , позволяет наблюдать ^{13}C -этилен в крайне низкой концентрации. С учетом конверсии ацетилена (0.5%) это ~ 3 мкМ ^{13}C -этилена. Усиление сигнала ^1H ЯМР протонов ^{13}C -этилена составило 140. Для оценки уровней поляризации необходимо сравнение экспериментально наблюдаемого усиления сигнала с максимально возможным теоретическим усилением. Максимально возможное значение усиления сигнала ^1H ЯМР определялось из модельных спектров как гиперполяризованного, так и термического ^{13}C -этилена с соответствующей шириной линии. В расчете рассматривалась полная спиновая система молекулы ^{13}C -этилена, содержащей четыре протона и одно ядро ^{13}C ; при этом предполагалось, что в исходном состоянии только два протона в *син*-положениях находились в синглетном состоянии, а остальные ядра не были поляризованы. Значения констант спин-спинового взаимодействия были взяты из работы [7]. Теоретическое усиление сигнала при ширине линии 8 Гц, напряженности магнитного поля 7.05 Тл и температуре 120°C составило 8470. Таким образом, поляризация ядер ^1H для ^{13}C -этилена составила 1.7% в случае катализатора Ir^P . В расчетах не учитывалось влияние ядерной спиновой релаксации. Видно, что в экспериментальном спектре сигналы протонов, находящихся в метиленовой группе у атома ^{13}C , значительно уширены (сигналы при δ 5.55 и 5.05 м. д.), что связано с эффективной релаксацией протонов из-за присутствия ядра ^{13}C .

Сравнимые уровни поляризации были получены для ^{13}C -этилена в реакции гомогенного гидрирования ацетилена на катализаторе Уилкинсона [7]. Кроме того, наблюдение сигналов аналогичного вида для гиперполяризованного ^{13}C -этилена указывает на то, что механизм гомогенного гидрирования ацетилена на иммобилизованном комплексе Ir^P сохраняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление иммобилизованных катализаторов. Для получения иммобилизованных комплексов иридия и родия были использованы следующие модифицированные силикагели: 3-меркаптопропил-силикагель $\text{SiO}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SH}$ (Sigma-Aldrich, каталожный номер 538086, размер гранул 40–70 мкм, концентрация привитых SH-групп 1.2 ммоль г^{-1}) и 2-дифенилфосфиноэтил-силикагель $\text{SiO}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2$ (Sigma-Aldrich, каталожный номер 538019, размер гранул 40–70 мкм, концентрация привитых PPh_2 -групп 0.7 ммоль г^{-1}). Комплекс $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ получали восстановлением хлорида родия (III) (массовое содержание Rh 38.76%, Красцветмет) этанолом (предварительно перегнан в атмосфере аргона; 95%, Фарм М) в присутствии 1,5-циклооктадиена ($>98\%$, Sigma-Aldrich, каталожный номер 29580) в соответствии с методикой, описанной в работе [29]. Состав и строение полученного комплекса $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ подтверждали методами спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Комплекс $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (99%, STREM Chemicals Inc., каталожный номер 77-0400) использовали без предварительной очистки. Иммобилизация комплексов иридия и родия заключалась в координационном связывании исходных комплексов $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ и $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ с ковалентно привитыми лигандами силикагеля ($\text{SiO}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SH}$ или $\text{SiO}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2$). Приготовление иммобилизованных комплексов проводили в инертной атмосфере. Навески 0.5 г модифицированного силикагеля и комплекса (0.15 г $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ или 0.13 г $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$) помещали в сосуд Шленка и сушили в вакууме в течение 30 мин. Затем добавляли сухой дегазированный бензол ($>98\%$, АО “База № 1 Химреактивов”). Реакционную смесь выдерживали 24 ч при постоянном перемешивании без нагревания. Избыток растворителя декантировали. Осадок многократно промывали бензолом и метанолом до устойчивых бесцветных промывных вод. Далее образцы сушили под вакуумом в течение 4–5 ч.

Приготовление нанесенных металлических катализаторов. В качестве носителя использовали оксид кремния SiO_2 (Davisil, 0.25–0.50 мкм, влагоемкость 1.8 мл г^{-1}), предварительно просушенный при 120°C. Приготовление катализаторов проводили методом пропитки по влагоемкости. Для получения катализатора 5 вес. % Rh/SiO_2 навеску оксида кремния пропитывали раствором нитрата родия (III) (содержание Rh 128 мг мл^{-1} ; приготовлен путем растворения $\text{Rh}(\text{OH})_3$ в азотной кислоте). Для приготовления катализатора 5 вес. % Ir/SiO_2 в качестве предшественника использовали гексахлороиридную кислоту $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$,

образующуюся при растворении гидрата хлорида иридия (III) (Sigma Aldrich) в соляной кислоте ("ос. ч.", Сигма Тек). Солянокислый раствор упаривали досуха, после чего сухой остаток растворяли в дистиллированной воде; полученным раствором пропитывали навеску оксида кремния. Образцы сушили на воздухе сутки, а затем при 120°C в течение 3 ч. Далее образцы прокаливали при 400°C в течение 4 ч.

Определение массового содержания металлов. Массовое содержание металла в полученных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгеновского спектрометра VRA-30, оснащенного Сг-анодом; погрешность определения составила 5%.

Исследования электронного состояния иридия и родия в иммобилизованных катализаторах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия), оснащенный полусферическим анализатором RHOIBOS-150 MCD-9 и источником нехроматизированного рентгеновского излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ, 200 Вт). Образцы закрепляли на держателе с помощью двусторонней токопроводящей медной клейкой ленты (3M®, США). Спектры РФЭС записывали для свежеприготовленных образцов, при этом время контакта образцов с воздухом минимизировали. Шкалу энергий связи ($E_{св}$) предварительно калибровали по положению пиков: $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.7 эВ) [30]. Для калибровки спектров в качестве внутреннего стандарта использовали линию $Si2p$ кремния в составе носителя ($E_{св} = 103.3$ эВ) [30]. Для определения зарядового состояния и соотношения атомных концентраций элементов на поверхности были использованы регионы $Si2p$, $S2p$, $P2p$, $Cl2p$, $Rh3d$ и $Ir4f$. Спектры обрабатывали в программе XPSPeak 4.1 [31]. Значения энергий связи и площади фотоэлектронных пиков определяли после вычитания фона по методу Ширли и анализа формы спектральной линии с использованием линейной комбинации функций Гаусса и Лоренца. Соотношения поверхностных атомных концентраций элементов рассчитывали из интегральных интенсивностей пиков, отнесенных к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора [30].

Гидрирование ацетилена. Водород (99.999%, АльфаГаз, Новосибирск, Россия) и ацетилен (марка А, 99.5%, Промгаз, Новосибирск, Россия) использовали в экспериментах без предварительной очистки. В спектрах 1H ЯМР зарегистрированы сигналы ацетона, присутствующего в баллоне в качестве растворителя ацетилена для нейтрализации его взрывоопасных свойств. Водород, обогащенный *пара*-изомером до 99–100%, получали

пропусканием H_2 над катализатором *орто-пара*-конверсии $FeO(OH)$ при 24 К.

Ацетилен и параводород смешивали в мольном соотношении 1 : 4 при помощи сконструированной в лаборатории газораспределительной системы. В эксперименте смесь ацетилен/ $p-H_2$ поступала к катализатору на дне ампулы ЯМР через тефлоновый капилляр. Давление в системе создавалось при помощи обратного клапана, настроенного на 3.7 бар. Клапан подсоединялся к тефлоновому капилляру, по которому продукты реакции вытекали из системы. Скорость подачи газовой смеси регулировали ротаметром (Aalborg, США). Ампулу ЯМР с навеской катализатора и газовой смесью термостатировали при 120°C внутри спектрометра ЯМР Bruker AV 300 (300 МГц). Таким образом осуществлялся эксперимент PASADENA (Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment) [27]. Спектры 1H ЯМР PASADENA регистрировали в газовой фазе непосредственно во время пропускания реакционной смеси с использованием радиочастотного 45°-го импульса. Для определения уровней конверсии спектры 1H ЯМР записывали в тепловом равновесии с использованием 90°-го импульса для газа, выходящего из ампулы ЯМР с катализатором. Для этого экспериментальную установку оборудовали второй ампулой ЯМР, куда продукты реакции по системе капилляров подавались из ампулы с катализатором. Этот подход позволял быстро разделять продукты реакции и катализатор, что исключало протекание реакции во время записи спектров 1H ЯМР после остановки потока реагентов. Детальная схема установки представлена в работе [20]. Конверсию ацетилена определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов продуктов (этилен, этан и др.) к сумме интегральных интенсивностей сигналов продуктов и непрореагировавшего ацетилена в спектрах 1H ЯМР в тепловом равновесии.

Катализаторы Ir^S и Rh^S не показали чувствительности к кислороду воздуха, по этой причине хранение этих катализаторов и перенос в ампулу ЯМР осуществлялось на воздухе. Катализатор Ir^P является чувствительным к кислороду соединением [32]. Все манипуляции с этим катализатором (хранение, перенос в ампулу ЯМР) проводили в инертной атмосфере Ar в перчаточном боксе.

ВЫВОДЫ

В работе приготовлены иммобилизованные комплексы родия (I) и иридия (I) за счет координации димерных комплексов $[Ir_2(COD)_2(\mu-Cl)_2]$ или $[Rh_2(COD)_2(\mu-Cl)_2]$ к группам $-SH$ (Rh^S , Ir^S) или $-PPh_2$ (Ir^P) линкерных цепочек модифицированного силикагеля. Полученные иммобили-

зованные комплексы охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Привитые катализаторы были испытаны в реакции гидрирования ацетилена параводородом. Установлено, что заметная каталитическая активность проявляется при температуре 120°C. Природа активного металла существенным образом не влияет на селективность к образованию этилена, ее значение варьировалось от 79 до 89% для иммобилизованных комплексов. Однако было продемонстрировано, что только привитые иридиевые катализаторы Ir^S и Ir^P проявили значительную селективность к парному присоединению параводорода. В работе впервые удалось зарегистрировать сигналы ¹H ЯМР от гиперполяризованного ¹³C-этилена непосредственно в газовой фазе в реакции гидрирования параводородом ацетилена с природным содержанием изотопа ¹³C на катализаторах Ir^S и Ir^P.

Анализ формы линий поляризованного ¹³C-этилена однозначно указывает на то, что присоединение водорода к тройной связи ацетилена на иридиевых иммобилизованных комплексах протекает стереоселективно по пути *син*-присоединения. Поляризация ядер ¹H для ¹³C-этилена составила 1.7% при использовании иммобилизованного комплекса Ir^P; сравнимые уровни поляризации были получены в гомогенной реакции гидрирования ацетилена на катализаторе Уилкинсона в работе [7]. Таким образом, впервые подтверждается сохранение механизма гомогенного гидрирования ацетилена на иммобилизованном комплексе Ir^P. Данные результаты косвенно указывают на то, что для молекул ¹²C₂H₄ происходит обогащение ядерных спиновых изомеров в газовой фазе за счет использования параводорода в реакции гидрирования ацетилена. Следует также добавить, что спектроскопия ЯМР в сочетании с методом индуцированной поляризации ядер может быть простым и эффективным аналитическим инструментом для регистрации обогащения ядерных спиновых изомеров молекул.

БЛАГОДАРНОСТИ

Л.М.К., А.В.Н., Р.И.К. и В.И.Б. выражают благодарность Институту катализа им. Г.К. Борескова СО РАН за возможность проведения исследований синтезированных катализаторов методом РФЭС. И.В.С., С.В.С., Д.Б.Б. и И.В.К. благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за доступ к спектрометру ЯМР.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Разработка методик синтеза описанных катализаторов, а также их исследований методом РФЭС вы-

полнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00172-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bos A.N.R., Westerterp K.R. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 1993. V. 32. P. 1–7.
[https://doi.org/10.1016/0255-2701\(93\)87001-B](https://doi.org/10.1016/0255-2701(93)87001-B)
2. Zhivonitko V.V., Kovtunov K.V., Chapovsky P.L., Koptuyug I.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 13251–13255.
<https://doi.org/10.1002/anie.201307389>
3. Chapovsky P.L., Zhivonitko V.V., Koptuyug I.V. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 9673–9683.
<https://doi.org/10.1021/jp312322f>
4. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. // Письма в ЖЭТФ. 1979. V. 29. P. 773–776.
5. Sun Z.-D., Takagi K., Matsushima F. // Science. 2005. V. 310. P. 1938–1941.
<https://doi.org/10.1126/science.1120037>
6. Eills J., Budker D., Cavagnero S., Chekmenev E.Y., Elliott S.J., Jannin S., Lesage A., Matysik J., Meersmann T., Prisner T., Reimer J.A., Yang H., Koptuyug I.V. // Chem. Rev. 2023. V. 123. P. 1417–1551.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00534>
7. Ковтунов К.В., Буруева Д.Б., Свиязов С.В., Сальников О.Г., Гудсон Б.М., Чекуменев Э.Ю., Коптюг И.В. // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. V. 12. P. 2382–2389.
8. Покоцьева Е.В., Святова А.И., Буруева Д.Б., Коптюг И.В. // Изв. АН. Сер. Хим. 2023. V. 1. P. 1–19.
9. Duckett S.B., Mewis R.E. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1247–1257.
<https://doi.org/10.1021/ar2003094>
10. Koptuyug I.V., Kovtunov K.V., Burt S.R., Anwar M.S., Hilty C., Han S.-I., Pines A., Sagdeev R.Z. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5580–5586.
<https://doi.org/10.1021/ja068653o>
11. Kovtunov K.V., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Koptuyug I.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1492–1495.
<https://doi.org/10.1002/anie.200704881>
12. Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Skovpin I.V., Barskiy D.A., Koptuyug I.V. // Top. Curr. Chem. 2013. V. 338. P. 123–180.
https://doi.org/10.1007/128_2012_371
13. Pokochueva E.V., Burueva D.B., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov A.V., Gladky A.Yu., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V., Bukhtiyarov V.I. // Faraday Discuss. 2021. V. 229. P. 161–175.
<https://doi.org/10.1039/C9FD00138G>
14. Burueva D.B., Kovtunov K.V., Bukhtiyarov A.V., Barskiy D.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Koptuyug I.V. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 2547–2553.
<https://doi.org/10.1002/chem.201705644>
15. Zhao E.W., Maligal-Ganesh R., Xiao C., Goh T.-W., Qi Z., Pei Y., Hagelin-Weaver H.E., Huang W., Bowers C.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 3925–3929.
<https://doi.org/10.1002/anie.201701314>
16. Corma A., Salnikov O.G., Barskiy D.A., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 7012–7015.
<https://doi.org/10.1002/chem.201406664>

17. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Koptug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2011. V. 41. P. 393–410.
<https://doi.org/10.1007/s00723-011-0255-z>
18. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Kaptein R., Koptug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2013. V. 44. P. 289–300.
<https://doi.org/10.1007/s00723-012-0419-5>
19. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Prosvirin I.P., Khabibulin D.F., Koptug I.V. // Z. Phys. Chem. 2017. V. 231. P. 575–592.
<https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0824>
20. Skovpin I.V., Kovtunova L.M., Nartova A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I., Koptug I.V. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 3247–3253.
<https://doi.org/10.1039/D1CY02258J>
21. Crabtree R.H., Morris G.E. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 135. P. 395–403.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88091-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88091-2)
22. Yamada T., Matsuo T., Ogawa A., Ichikawa T., Kobayashi Y., Masuda H., Miyamoto R., Bai H., Meguro K., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H. // Org. Process Res. Dev. 2018. V. 23. P. 462–469.
<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00291>
23. Huang L., Ang T.P., Wang Z., Tan J., Chen J., Wong P.K. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2094–2111.
<https://doi.org/10.1021/ic100824e>
24. Crudden C.M., Sateesh M., Lewis R. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10045–10050.
<https://doi.org/10.1021/ja0430954>
25. Holsboer F., Beck W., Bartunik H.D. // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 1973. P. 1828–1829.
<https://doi.org/10.1039/DT9730001828>
26. Fernando N.K., Cairns A.B., Murray C.A., Thompson A.L., Dickerson J.L., Garman E.F., Ahmed N., Ratcliff L.E., Regoutz A. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 7473–7488.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05759>
27. Bowers C.R., Weitekamp D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5541–5542.
<https://doi.org/10.1021/ja00252a049>
28. Salnikov O.G., Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Khudorozhkov A.K., Inozemtseva E.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Koptug I.V. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2022–2028.
<https://doi.org/10.1021/cs500426a>
29. Giordano G., Crabtree R.H., Heintz R.M., Forster D., Morris D.E. Di-μ-chloro-bis(η⁴-1,5-cyclooctadiene) dirhodium (I). In: Inorganic syntheses. V. 19. Shriver D.F. (Ed.). John Wiley & Sons, 1979. P. 218–220.
<https://doi.org/10.1002/9780470132500.ch50>
30. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. 2nd edn. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, USA, 1992.
31. XPSPEAK, свободно распространяемое программное обеспечение для анализа спектров РФЭС // <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/> (ссылка активна на 27.12.2022).
32. Квон Р.И., Нартова А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И. // Журн. структ. хим. 2023. V. 64. P. 106142.
https://doi.org/10.26902/JSC_id106142

NONEQUILIBRIUM NUCLEAR SPIN STATES OF ETHYLENE DURING ACETYLENE HYDROGENATION WITH PARAHYDROGEN OVER IMMOBILIZED IRIIDIUM COMPLEXES

I. V. Skovpin^a, S. V. Sviyazov^{a,b}, D. B. Burueva^a, L. M. Kovtunova^{a,c}, A. V. Nartova^c, R. I. Kvon^c, Academician of the RAS V. I. Bukhtiyarov^c, and Corresponding member of the RAS I. V. Koptug^{a,#}

^aInternational Tomography Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^bNovosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^cBoriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: koptug@tomo.nsc.ru

In this work rhodium and iridium immobilized complexes were prepared and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. For the first time, hyperpolarized ¹³C-ethylene was detected directly in the gas phase during acetylene hydrogenation with parahydrogen on immobilized iridium complexes. The line shape of polarized ¹³C-ethylene unambiguously indicates that the hydrogen addition to the triple bond of acetylene on immobilized iridium complexes proceeds *via syn*-addition. It has been shown that the selective acetylene hydrogenation with parahydrogen over immobilized iridium complexes is an effective chemical method for enriching the nuclear spin isomers of ethylene.

Keywords: hyperpolarization, parahydrogen, parahydrogen-induced polarization, NMR, heterogeneous catalysis, immobilized complexes, XPS, selective hydrogenation, ethylene