

УДК 544.47

DOI 10.25205/2541-9447-2017-12-4-79-86

И. В. Сковпин, В. В. Живонитко, И. В. Коптюг

*Международный томографический центр СО РАН
ул. Институтская, 3А, Новосибирск, 630090, Россия*

*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

iskovpin@tomo.nsc.ru

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ НАБЛЮДЕНИЯ ИНДУЦИРОВАННОЙ ПАРАВОДОРОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ В ГИДРИРОВАНИИ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ РОДИЯ*

Изучена возможность использования катализаторов, образующихся при восстановлении иммобилизованных комплексов родия в «мягких» условиях реакции гидрирования, для получения непрерывного потока гиперполяризованного пропана. Установлено, что образующиеся катализаторы являются более эффективными в контексте получения гиперполяризованного пропана в сравнении с нанесенными металлическими катализаторами, приготовленными традиционными способами.

Ключевые слова: гетерогенное гидрирование параводородом, гиперполяризация, иммобилизованные комплексы, усиление сигналов ЯМР.

Введение

С момента открытия индуцированной параводородом поляризация ядер (ИППЯ) ведутся активные попытки использовать этот метод для увеличения чувствительности приложений ядерного магнитного резонанса (спектроскопии ЯМР, магниторезонансной томографии и т. д.) [1–4]. ИППЯ позволяет получать гиперполяризованные спиновые системы, в которых разность заселенностей ядерных спиновых состояний может достигать максимально возможного значения, равного единице [1]. Таким обра-

зом, можно добиться увеличения интенсивности сигналов ЯМР в магнитных полях современных спектрометров вплоть до 10^4 . Это, в свою очередь, позволит более успешно применять ЯМР для исследования объектов с низкой плотностью ядерных спинов (например, ЯМР газов, МРТ и т. п.) [4].

В основе ИППЯ лежит использование синглетного ядерного спинового изомера молекулярного водорода (параводорода) в качестве реагента в реакциях гидрирования, реже – в реакциях гидроформилирования и олигомеризации [1; 2; 5; 6]. Активация и перенос молекулярного водорода требует

* И. В. Сковпин выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант № 16-33-60198 мол_а_дк).

Сковпин И. В., Живонитко В. В., Коптюг И. В. Некоторые аспекты наблюдения индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов в гидрировании на иммобилизованных комплексах родия // Сибирский физический журнал. 2017. Т. 12, № 4. С. 79–86.

использования соответствующего катализатора. В то же время для возникновения ИППЯ необходимо парное присоединение двух атомов одной молекулы параводорода к одной молекуле субстрата [1]. На сегодняшний день можно выделить следующие классы катализаторов, позволяющие генерировать гиперполяризованные соединения: катализаторы гомогенного гидрирования на основе растворов комплексов переходных металлов, иммобилизованные комплексы переходных металлов и нанесенные наночастицы благородных металлов и их оксиды [1; 2; 7; 8]. Применение гомогенных катализаторов позволяет добиться наибольшего усиления сигнала ЯМР [1; 2]. Тем не менее в областях, требующих применения чистых веществ (например, при изучении живых объектов), использование подобных катализаторов проблематично, так как очень сложно быстро отделить продукт от катализатора [9]. Применение гетерогенных катализаторов эффективно решает эту проблему и позволяет быстро получать чистые продукты [7; 8]. Более того, такие катализаторы успешно применялись как для увеличения чувствительности спектроскопии ЯМР при исследовании механизмов гетерогенного гидрирования, так и для визуализации полостей с помощью МРТ [4; 7; 8]. Следует отметить, что иммобилизованные комплексы, в основном, показали низкую стабильность и склонность к деградации и восстановлению центрального атома с образованием металлического состояния [7; 8]. Тем не менее, несмотря на столь кардинальное изменение природы катализатора, его использование позволяет наблюдать ИППЯ на продуктах гидрирования. В связи с этим в работе было проведено изучение эффективности восстановленных *in situ* катализаторов для получения ИППЯ в газофазном гидрировании пропена. В качестве предшественников использовались иммобилизованные комплексы $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{P-Si})/\text{SiO}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$. Для сравнения в аналогичных условиях также тестировались нанесенные металлические катализаторы Rh/SiO_2 и $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Гидрирование проводилось согласно методикам PASADENA (Parahydrogen And Synthesis Allows Dramatically Enhanced Nuclear Alignment) и ALTADENA (Adiabatic Longitudinal Transport After Dissociation Engenders Nuclear Alignment) [10; 11].

Экспериментальная часть

Приготовление

иммобилизованных комплексов

Комплекс $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}/\text{P-SiO}_2$ приготавливался иммобилизацией комплекса Уилкинсона ($\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, Sigma-Aldrich, 199982) на коммерческий фосфинмодифицированный силикагель (Sigma-Aldrich, 538019, $\text{PPh}_3-(\text{CH}_2)_2-[\text{SiO}_2]_n$, степень прививания 0,7 ммоль/г, 200–400 mesh, далее P-SiO_2) в растворе дегазированного толуола. Комплекс $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}/\text{P-Si}/\text{SiO}_2$ синтезировался путем взаимодействия комплекса Уилкинсона с фосфинмодифицированным силикагелем, который заранее готовился модифицированием силикагеля (SiO_2 , Sigma-Aldrich, 236799, размер пор 60 Å, 60–100 mesh) молекулярной цепочкой 2-дифенилфосфиноэтилтриэтоксисилана (ABCR GmbH & Co. KG, 18586-39-5, $\text{PPh}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, далее P-Si). Нанесенные комплексы $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$ синтезировались иммобилизацией комплекса Уилкинсона на соответствующие носители (TiO_2 или CRS-31) в растворе толуола. В синтезированных комплексах содержание родия по массе было 1%. Все процедуры проводились в инертной атмосфере аргона.

Гидрирование

Гидрирование проводилось в соответствии с экспериментальными методиками, известными в литературе как PASADENA и ALTADENA. В первом случае ампула с навеской катализатора помещалась внутрь спектрометра ЯМР, что обеспечивало протекание реакции в сильном магнитном поле (в нашем случае 7,1 Тл). Катализатор нагревался до 120 °С. Во время нагрева по системе капилляров через катализатор пропусклась смесь регентов (пропен/ $p\text{-H}_2$ в соотношении $1/4$) со скоростью 0,1 мл/с. Здесь и далее $p\text{-H}_2$ означает смесь изомеров H_2 (орто- H_2 /пара- H_2) в соотношении 1 : 1. Обогащение параизомером осуществлялось пропусканием водорода через катализатор ортопара конверсии ($\text{FeO}(\text{OH})$) при температуре 77 К (температура жидкого N_2). После активации катализатора, которая соответствовала восстановлению центрального атома, при скорости потока реагентов 5,1 мл/с

регистировались спектры ЯМР ^1H реакционной смеси.

При гидрировании в соответствии с методикой ALTADENA катализатор упаковывался в кварцевый реактор между двумя фиксаторами из стеклоткани. Реактор устанавливался внутри нагревателя, который находился в слабом магнитном поле Земли (50 мкТл). Как и в случае экспериментов PASADENA, катализатор нагревался до 120 °С для активации. Смесь пропена и p-H_2 ($\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{2}$) пропускалась через катализатор (0,1 мл/с), после чего по системе капилляров продукты поступали в ЯМР ампулу, находящуюся внутри спектрометра ЯМР. Спектры ЯМР ^1H реакционной смеси регистрировались спустя несколько минут после активации катализатора при скорости потока 5,1 мл/с. Следует добавить, что методика эксперимента ALTADENA позволяет варьировать температуру в более широких пределах в сравнении с экспериментом PASADENA, так как нагреватель находится за пределами ЯМР спектрометра, нагрев в котором ограничен 130 °С.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе катализаторы тестировались согласно экспериментальной методике PASADENA. Были изучены следующие катализаторы: $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{P-Si})/\text{SiO}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$. Результаты сравнивались с данными, полученными при тестировании нанесенного металлического катализатора Rh/SiO_2 в аналогичных экспериментальных условиях (температура, состав смеси, скорость потока).

Было найдено, что для всех исследованных комплексов при гидрировании пропена образуется гиперполяризованный пропан, который в спектрах ЯМР ^1H имеет два антифазных сигнала, характерных для эффекта PASADENA (рис. 1, 2CH_2 и 2CH_3).

Следует отметить, что для всех катализаторов ИППЯ также наблюдалась на протонах винильной группы (H^a , H^b , H^c) пропена (субстрата). Ранее это также наблюдалось при гидрировании пропена на Rh/SiO_2 в аналогичных реакционных условиях (120 °С, поток 5,1 мл/с) [12]. Наличие ИППЯ на H^a , H^b и H^c однозначно указывает на протекание обменных процессов, приводящих к парному замещению двух протонов на протоны

одной молекулы p-H_2 . Механизм обмена пока детально не изучен. Возможно как дегидрирование пропена с последующим догидрированием, так и последовательное замещение двух атомов водорода в молекуле пропена [13; 14].

Значения коэффициентов усиления, определенные для протона метильной группы (2CH_3) пропана путем сравнения интегральной интенсивности гиперполяризованного сигнала ИППЯ с его равновесным значением, представлены на рис. 2. Процедура определения коэффициентов усиления описана в работе [15]. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции в термическом равновесии регистрировались при гидрировании пропена

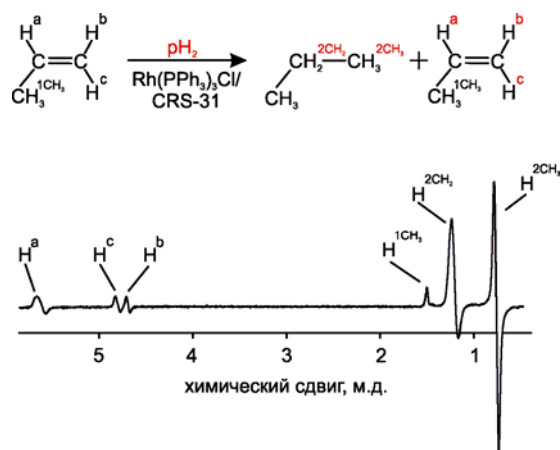


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H продуктов реакции гетерогенного гидрирования пропена, зарегистрированный при пропускании смеси реагентов (5,1 мл/с) через $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$, $T = 120$ °С

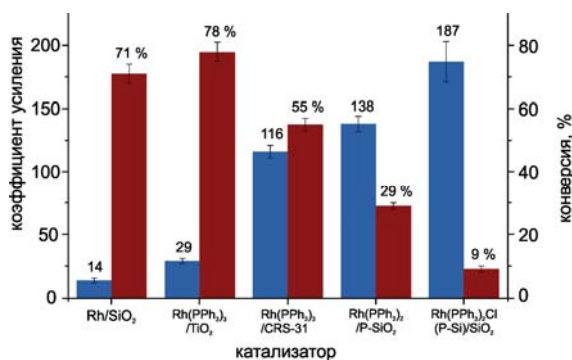


Рис. 2. Коэффициенты усиления сигнала ЯМР метильной группы пропана и конверсия пропена, измеренные в эксперименте PASADENA при гидрировании пропена (температура 120 °С, скорость потока 5,1 мл/с) на катализаторах, образующихся при восстановлении *in situ* комплексов $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{P-Si})/\text{SiO}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$, а также металлическом Rh/SiO_2

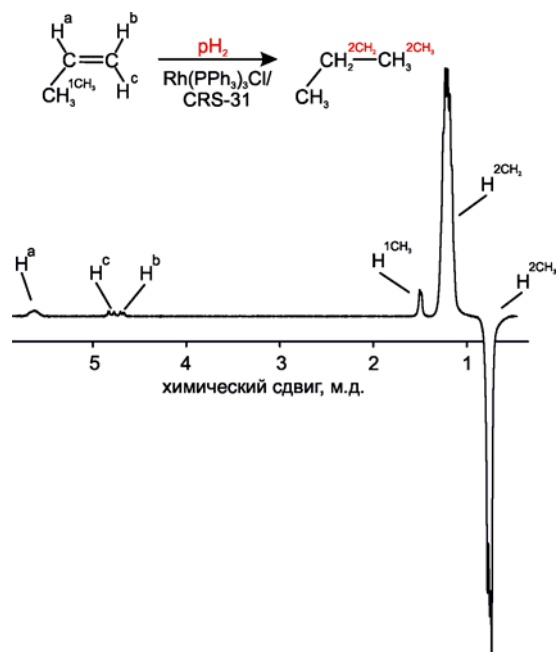


Рис 3. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции гетерогенного гидрирования пропена на восстановленном $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$, $T = 120^\circ\text{C}$, поток 5,1 мл/с

водородом, в котором соотношение спиновых изомеров было близко к равновесному при температуре 25°C (o- H_2 /п- H_2 как 3 : 1) [16].

Видно, что наибольшая конверсия пропена наблюдается при гидрировании на нанесенном металлическом родиевом катализаторе Rh/SiO_2 и восстановленном $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$. В то же время усиления сигнала ЯМР для них наименьшее. С другой стороны, для катализаторов, образующихся из $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{P-Si})/\text{SiO}_2$, наблюдалось наибольшее усиление сигнала ЯМР и наименьшая конверсия. В литературе предполагается, что локализация каталитических сайтов на поверхности наночастицы, в частности углеродными отложениями, адсорбированным субстратом, способствует уменьшению подвижности хемосорбированного водорода, что увеличивает вероятность парного присоединения [14]. Как следствие, увеличивается уровень гиперполяризации в продукте и усиление сигналов ЯМР. Таким образом, предполагается, что из-за низкой температуры (120°C) молекулярные цепочки, с помощью которых комплекс связывается с носителем, а также фосфиновые лиганды продолжают взаимодействовать с поверхностью наночастиц родия, обра-

зующихся при восстановлении. Это взаимодействие приводит к уменьшению подвижности поверхностных атомов водорода и, как следствие, к росту ИППЯ. Усиление сигнала ЯМР, наблюдаемое для катализатора, синтезированного из $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$, больше в сравнении с Rh/SiO_2 и восстановленным $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$. Это довольно интересно, так как содержание родия во всех катализаторах составляет 1 % по массе, а CRS-31 состоит из TiO_2 (85 %) и Al_2O_3 (15 %). Детального изучения этого явления в нашей работе не проводилось.

В экспериментах ALTADENA были протестированы иммобилизованный комплекс $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$, а также $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$. В качестве сравнения использовались нанесенные металлические катализаторы Rh/SiO_2 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для всех катализаторов гидрирование пропена п- H_2 сопровождается образованием гиперполяризованного пропана, который проявлялся в ЯМР ^1H спектрах реакционной смеси в виде двух мультиплетов разных знаков, характерных для эффекта ALTADENA (рис. 3).

Измеренные коэффициенты усиления и конверсии пропена представлены на рис. 4. Расчет коэффициентов проводился путем сопоставления сигнала ИППЯ с соответствующим сигналом ЯМР в тепловом равновесии, измеренным при гидрировании равновесной смесью изомеров H_2 . Следует добавить, что дополнительно были проведены эксперименты, в которых концентрация пропена увеличивалась с 20 (смесь $1/4$) до 33 % (смесь $1/2$). Экспериментальные данные также представлены на рис. 4.

Видно, что во всем температурном диапазоне активность $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$ меньше в сравнении с $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$. В частности, для $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ при гидрировании 20 % смеси пропена (пропен/ H_2 как $1/4$) во всех температурных точках конверсия находилась в диапазоне 80–90 %, в то время как для $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$ в аналогичных условиях конверсия была в диапазоне 50–60 %. Аналогичная тенденция наблюдалась при гидрировании 33 % смеси (пропен/ H_2 как $1/2$). Тем не менее величина усиления сигнала ЯМР для $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$ была выше (см. рис. 4). Дополнительно различия в каталитических свойствах проявлялись во влиянии парциального давления пропена в смеси реагентов на величину усиления сигнала ЯМР. Видно, что для

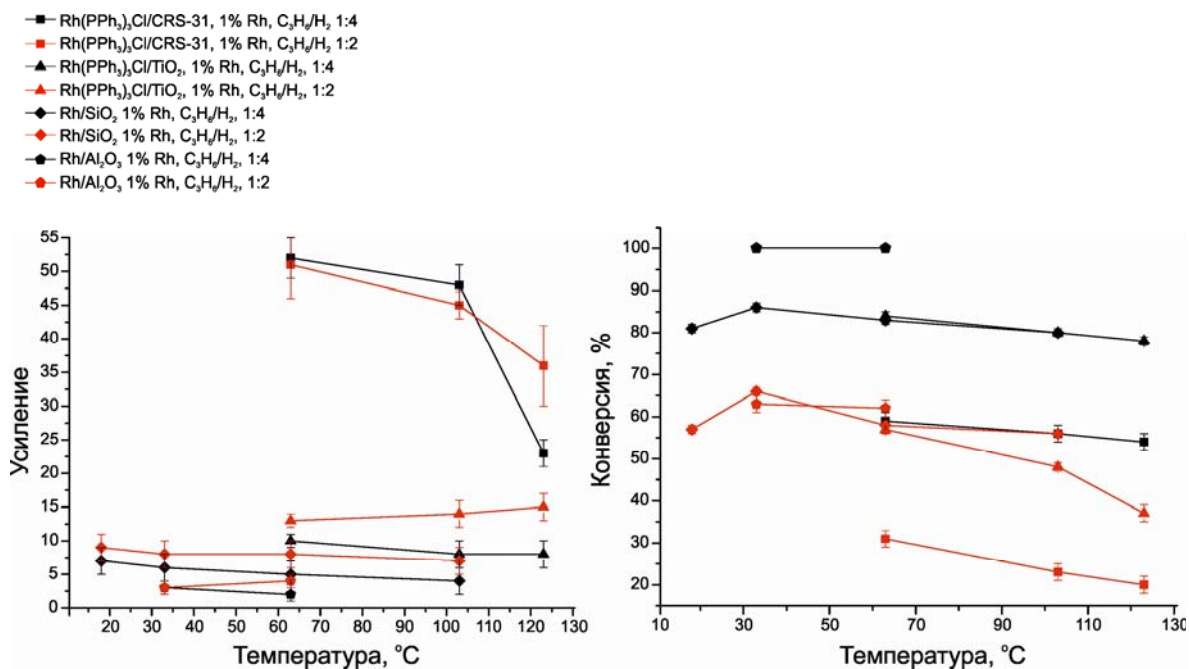


Рис. 4. Коэффициенты усиления сигнала ЯМР 2CH_3 группы пропана и конверсия пропена, измеренные в эксперименте ALTADENA при гидрировании пропена (поток 5,1 мл/с) на катализаторах, полученных при восстановлении *in situ* комплексов $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{TiO}_2$ и $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$, а также металлическом Rh/SiO_2 и $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CSR-31}$ в температурном диапазоне 60–90 °С увеличение концентрации не отражалось на значениях коэффициентов усиления, различия начинали проявляться только с увеличением температуры до 120 °С, причем большее значение усиления наблюдалось для смеси с большей концентрацией пропена. В литературе предполагается, что наблюдение ИППЯ на металлических катализаторах связано с образованием на поверхности наночастицы металла пространственно локализованных каталитических сайтов [17]. Данное предположение основано на том, что локализация активного центра уменьшает диффузионную подвижность атомов водорода, образующихся на поверхности металла в результате хемосорбции, тем самым увеличивая вероятность присоединения двух атомов одной молекулы p-H_2 к одной молекуле субстрата. На основании этого можно предполагать, что наблюдаемые влияния концентрации связаны с увеличением локализации каталитических центров ввиду того, что с ростом концентрации пропена на поверхности наночастиц увеличивается количество поверхностных соединений (например, различные углеродные

отложения, разнообразные промежуточные интермедиаты, такие как π - и σ -связанный пропен, пропилидин и т. д.), что должно приводить к уменьшению поверхностной подвижности атомов водорода. Следует также отметить, что с ростом температуры для $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$ независимо от состава смеси происходило существенное уменьшение значения коэффициента усиления (см. рис. 4). Видимо, при более высокой температуре для $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}/\text{CRS-31}$ влияние процессов, приводящих к разрушению первоначальной корреляции протонов молекулы p-H_2 , более существенно.

Ранее иммобилизованный комплекс $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}/\text{P-SiO}_2$ использовался для получения гиперполяризованного пропана при температуре 150 °С. Тем не менее было показано, что в подобных условиях происходит восстановление комплекса [12]. В работе дополнительно изучен этот комплекс в газофазном гидрировании пропена (20 % смесь) при температурах 120–300 °С. Найдено, что применение катализатора $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$ позволяет получать непрерывный поток гиперполяризованного пропана при температурах 120, 150, 200 и 300 °С. Эксперимен-

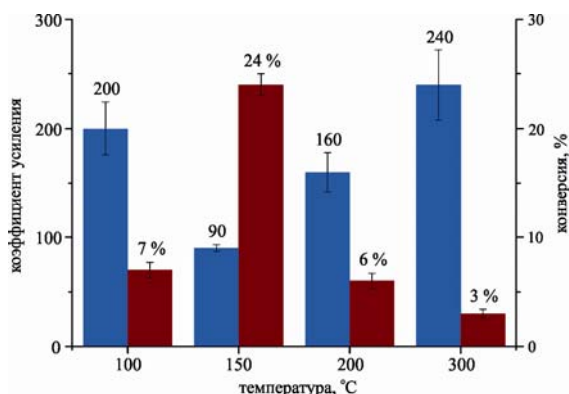


Рис. 5. Коэффициенты усиления сигнала ЯМР метильной группы пропана, а также конверсия пропена, измеренные при гидрировании пропена на иммобилизованном комплексе $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$, при температурах 120, 150, 200 и 300 °C и скорости потока 5,1 мл/с

тальные данные (коэффициент усиления, конверсия), измеренные при этих температурах, представлены на рис. 5.

Видно, что увеличение температуры со 120 до 150 °C приводит к уменьшению ИППЯ, в то время как активность катализатора возрастает. Видимо, с ростом температуры увеличивается доля металлического состояния. Это, с одной стороны, приводит к увеличению размера наночастиц родия, что по аналогии с нанесенными катализаторами Pt/TiO_2 и $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению ИППЯ [18]. С другой стороны, это приводит к росту каталитической активности. Интересно, что с дальнейшим увеличением температуры до 200 и 300 °C коэффициент усиления сигнала ЯМР растет с 90 до 240 соответственно. В то же время конверсия пропена уменьшается с 24 до 3%. Можно предположить, что эта тенденция обусловлена спеканием металлических частиц на поверхности носителя и / или зауглероживанием поверхности катализатора.

Ранее использование иммобилизованного комплекса $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}/\text{P-SiO}_2$ в газофазном гидрировании пропена (150 °C) позволило генерировать гиперполяризованный пропан с усилением сигнала ЯМР ^1H в 300 раз. Тем не менее в наших экспериментах усиление оказалось в два раза меньше. По-видимому, это объясняется отличием экспериментальных условий. В нашем случае время переноса гиперполяризованного продукта в спектрометр ЯМР больше, поэтому за время переноса часть поляризации разрушается

вследствие протекания процессов релаксации.

Заключение

Результаты, представленные в работе, показывают, что катализаторы, образующиеся в результате восстановления иммобилизованных комплексов металлов, могут успешно генерировать гиперполяризованный продукт. Более того, «мягкие» условия восстановления (низкая температура) приводят к образованию соединений, которые дают большее усиление сигналов ЯМР в сравнении с нанесенными металлическими катализаторами, приготовленными «классическими» методами. Предположительно, это может быть связано с образованием наночастиц родия, в которых поверхностные атомы взаимодействуют с молекулярной цепочкой и лигандами первоначально иммобилизованного комплекса. Таким образом, с одной стороны, совмещая в себе более высокую каталитическую активность в сравнении с иммобилизованными комплексами, а с другой – давая большие коэффициенты усиления в сравнении с нанесенными металлическими катализаторами, эти соединения могут оказаться интересной и полезной альтернативой в контексте получения газообразных гиперполяризованных соединений.

Список литературы

1. Bowers C. R. Sensitivity enhancement utilizing parahydrogen // In Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. D. M. Grant and R. K. Harris (eds.). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. 2002. Vol. 9. P. 750–770.
2. Duckett S. B., Wood N. J. Parahydrogen-based NMR methods as a mechanistic probe in inorganic chemistry // Coord. Chem. Rev. 2008. Vol. 252. P. 2278–2291.
3. Duckett S. B., Mewis R. E., Application of parahydrogen induced polarization techniques in NMR spectroscopy and imaging // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. P. 1247–1257.
4. Kovtunov K. V., Barskiy D. A., Coffey A. M., Truong M. L., Salnikov O. G., Khudorozhkov A. K., Inozemtseva E. A., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I., Waddell K. W., Chekmenev E. Y., Koptyug I. V. High-Resolution 3D Proton MRI of Hyperpolarized Gas Enabled by Parahydro-

- gen and Rh/TiO₂ Heterogeneous Catalyst // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 1–5.
5. Godard C., Duckett S. B., Polas S., Toozze R., Whitwood A. C. Detection of Intermediates in Cobalt-Catalyzed Hydroformylation Using para-Hydrogen-Induced Polarization // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 4994–4995.
6. Zhivonitko V. V., Skovpin I. V., Crespo-Quesada M., Kiwi-Minsker L., Koptuyug I. V. Acetylene Oligomerization over Pd Nanoparticles with Controlled Shape: A Parahydrogen-Induced Polarization Study // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. P. 4945–4953.
7. Kovtunov K. V., Zhivonitko V. V., Skovpin I. V., Barskiy D. A., Koptuyug I. V. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Catalytic Processes // Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy, ed. L.T. Kuhn, Top. Curr. Chem. 2013. Vol. 338, P. 123–180.
8. Zhivonitko V. V., Kovtunov K. V., Skovpin I. V., Barskiy D. A., Salnikov O. G., Koptuyug I. V. Catalytic Enhancement of NMR Sensitivity for Advanced Spectroscopic and Imaging Studies in Catalysis and Life Sciences // Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis; Computational and Experimental Tools; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014. P. 145–171.
9. Golman K., Axelsson O., Johannesson H., Månsson S., Olofsson C., Petersson J. S. Parahydrogen-induced polarization in imaging: subsecond ¹³C angiography // Magn. Reson. Med. 2001. Vol. 46. P. 1–5.
10. Bowers R. C., Weitekamp D. P. Parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. P. 5541–5542.
11. Pravica M. G., Weitekamp D. P. Net NMR alignment by adiabatic transport of parahydrogen addition products to high magnetic field // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 145. P. 255–258.
12. Skovpin I. V., Zhivonitko V.V., Koptuyug I. V. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenations over Silica-Immobilized Rh Complexes // Appl. Magn. Reson. 2011. Vol. 41. P. 393–410.
13. Cremer P. S., Su X., Ron Shen Y., Somorjai G. A. Hydrogenation and Dehydrogenation of Propylene on Pt(111) Studied by Sum Frequency Generation from UHV to Atmospheric Pressure // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 16302–16309.
14. Zhou R., Zhao E. W., Cheng W., Neal L. M., Zheng H., Quin R. E., Hagelin-Weaver H. E., Bowers C. R. Parahydrogen-Induced Polarization by Pairwise Replacement Catalysis on Pt and Ir Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc., 2015. Vol. 137, P. 1938–1946.
15. Skovpin I. V., Zhivonitko V. V., Prosvirin I. P., Khabibulin D. F., Koptuyug I. V. Gas-Phase Hydrogenation with Parahydrogen Over Immobilized Vaska's Complex // Z. Phys. Chem. 2017. Vol. 231. P. 575.
16. Фаркаш Л. Пара- и ортоводород // Успехи физических наук. 1935. Т. 15, № 3. С. 347–406.
17. Kovtunov K. V., Beck I. E., Bukhtiyarov V. I., Koptuyug I. V. Observation of parahydrogen-induced polarization in heterogeneous hydrogenation on supported metal catalysts // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 1492–1495.
18. Zhivonitko V. V., Kovtunov K. V., Beck I. E., Ayupov A. B., Bukhtiyarov V. I., Koptuyug I. V. Role of Different Active Sites in Heterogeneous Alkene Hydrogenation on Platinum Catalysts Revealed by Means of Parahydrogen-Induced Polarization // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 13386–13391.

I. V. Skovpin, V. V. Zhivonitko, I. V. Koptug

*International Tomography Center SB RAS
3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

iskovpin@tomo.nsc.ru

**SOME ASPECTS OF THE OBSERVATION
OF PARAHYDROGEN-INDUCED POLARIZATION IN HYDROGENATION
ON IMMOBILIZED RHODIUM COMPLEXES**

The possibility to use catalysts formed during the reduction of immobilized rhodium complexes under «mild» conditions of the hydrogenation reaction was studied in order to obtain a continuous flow of hyperpolarized propane. It was found that the resulting catalysts are more effective in the context of the production of hyperpolarized propane compared to supported metal catalysts prepared by conventional methods.

Keywords: heterogeneous hydrogenation by parahydrogen, hyperpolarization, immobilized complexes, enhancement of NMR signals.