

УДК 542.06, 546.93, 544.47

ПЕРЕНОС СПИНОВОГО ПОРЯДКА С МОЛЕКУЛЫ ПАРАВОДОРОДА НА ЦИАНИДНЫЙ ИОН В КОМПЛЕКСЕ ИРИДИЯ В УСЛОВИЯХ SABRE

© 2023 г. В. В. Злобина^{1, 2}, К. А. Спиридонов^{1, 3}, И. А. Никовский¹, А. С. Перегудов¹, А. С. Кириутин^{4, 5}, А. В. Юрковская^{4, 5}, А. А. Полежаев⁶, В. В. Новиков^{2, *}

¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁶Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

На примере нового карбенового комплекса иридия впервые продемонстрирована возможность создания высокой степени спиновой поляризации ядер ^{13}C и ^{15}N в цианид-анионе, образующем координационную связь с ионом металла, под действием параводорода. В ходе анализа спектров ЯМР ^{13}C , зарегистрированных с использованием широкополосной и селективной гетероядерной развязки, определены константы спин-спиновой взаимодействия в полученном комплексе и установлено строение гидридного интермедиата. Показано, что цианид-анион координируется к иону металла атомом углерода в одном из двух экваториальных положений, а две молекулы пиридина располагаются в аксиальном и экваториальном положениях. Коэффициент усиления сигналов ядер ^{13}C и ^{15}N цианид-аниона (5665 и –49555 соответственно) оценен при помощи спектроскопии ЯМР поляризованного вещества методом SABRE из ультраслабого магнитного поля 0.5 мТл. Данное усиление соответствует 15.5% поляризации ядер азота, достигнутой за несколько секунд при комнатной температуре.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, параводород, гиперполяризация, комплексы иридия, карбеновые лиганды, усиление сигнала, индуцированная параводородом гиперполяризация ядер

DOI: 10.31857/S0132344X22600606, **EDN:** SAHMQF

Низкая чувствительность является главным недостатком спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который ограничивает ее применение в химии [1], биологии [2] и медицине [3]. Причина этого ограничения вызвана очень малой разницей заселенностей ядерных спиновых состояний, иначе называемой поляризацией, в термическом равновесии при комнатной температуре [4]. Существующие способы решения данной проблемы, связанные с созданием неравновесных заселенностей указанных спиновых состояний (гиперполяризации), часто основаны на переносе спинового порядка с частиц, которые проще поляризовать. Так, возможен перенос спинового порядка с электронов в виде динамической поляризации ядер [5, 6] или фотонов в виде оптической накачки благородных газов [7–9]. Однако такие подходы,

как правило, требуют использования очень дорогостоящего оборудования.

Другой вариант решения проблемы подразумевает перенос спинового порядка с молекулы параводорода – соединения, которое очень легко получить *орто–пара* конверсией водорода, протекающей при низких температурах в присутствии парамагнитных катализаторов [10]. Само по себе наличие молекулярного параводорода не приводит к появлению сигналов в спектрах ЯМР [11]. Однако при его присоединении к анализируемому субстрату в ходе реакций гидрирования [12] либо обратимом обмене при координации молекулы водорода с комплексами иридия [11] образуются продукты, в которых неравновесное распределение заселенностей ядерных уровней приводит к значительному увеличению интен-

сивности сигналов в спектре ЯМР [10, 13]. Случай обратимого обмена, так называемый подход SABRE [11] (от “Signal Amplification by Reversible Exchange”, усиление сигнала за счет обратимого обмена), представляет особый интерес, поскольку с его помощью можно переносить поляризацию между двумя типами молекул, способных к координации с выбранным металлоцентром. Таким образом, можно переносить поляризацию от параводорода к солиганду, такому как пиридин [14] или другие гетероциклические соединения [15, 16].

Подавляющее большинство катализаторов SABRE – заряженные комплексы иридия, в состав которых входит слабо координирующийся противоион [16, 17]. Ранее [18] мы продемонстрировали возможность переноса поляризации на внешнесферные тетрафторборат- или гексафторфосфат-анионы.

В настоящей работе мы синтезировали новый комплекс иридия $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$ с внутрисферным цианид-анионом и изучили перенос поляризации с молекулы параводорода на ядра ^{13}C и ^{15}N этого аниона при естественном содержании изотопов, а также на ядра ^{13}C и ^{15}N обменивающегося пиридинового солиганда в условиях SABRE при естественном содержании изотопов и в обогащенном ^{15}N пиридине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом и выделением комплекса, выполняли в атмосфере азота в перчаточном боксе. 1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиний хлорид ($\text{SIMes} \cdot \text{HCl}$) использовали без дополнительной очистки (Sigma-Aldrich), $(\text{IrCODCl})_2$ и $\text{IrCl}(\text{COD})(\text{SIMes})$ получали по ранее описанной методике [19, 20]. Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры SABRE регистрировали на спектрометре Bruker Ascend 400 МГц (Ларморова частота по протонам 400.13 МГц) в метаноле- d_4 .

Синтез комплекса $\text{IrCl}(\text{COD})(\text{SIMes})$ ([1,3-бис[2,4,6-триметилфенил]-2-имидазолиденилен]хлоро[η^4]-1,5-циклооктадиен] иридия(I)). В перчаточном боксе димер η^4 -циклоокта-1,5-диен иридия(I) хлорида $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ (537 мг, 0.80 ммоль) и $^t\text{BuOK}$ (80 мг, 0.80 ммоль) смешивали в вiale на 20 мл и перемешивали в течение 10 мин. Затем добавляли сухой ТГФ (10 мл) и полученный темно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Далее добавляли одной порцией $\text{SIMes} \cdot \text{HCl}$ (544 мг, 1.60 ммоль), в результате цвет раствора изменялся с темно-красного на темно-желтый. Полученную

реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч и упаривали в вакууме. Сухой остаток очищали с помощью колоночной флэш-хроматографии, элюируя желтую фракцию смесью дихлорметана и ацетона 8 : 1 в качестве элюента. Выход 875 мг (86%).

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 6.94 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 14.1$ Гц, 4H, ArH), 4.08 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Гц, 2H, COD CH), 3.88 (с., 4H, $\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{N}$), 3.06 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Гц, 2H, COD CH), 2.54 (с., 6H, CH_3), 2.33 (с., 6H, CH_3), 2.30 (с., 6H, CH_3), 1.60 (м., 4H, COD CH_2), 1.25 (м., 4H, COD CH_2). NMR ^{13}C (CDCl_3 ; 100 МГц; δ , м.д.): 207.4, 138.2, 138.0, 136.4, 135.4, 130.0, 128.6, 83.9, 52.0, 51.7, 33.6, 29.9, 21.3, 20.1, 18.7.

Найдено, %: C 57.10; H 6.17; N 6.66.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Ir}$

вычислено, %: C 56.94; H 6.05; N 6.64.

Синтез комплекса $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$. Навеску $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{SIMes})]$ (269 мг, 0.40 ммоль) растворяли в 10 мл ацетона и добавляли AgCN (54 мг, 0.40 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Выделившийся осадок хлорида серебра отфильтровывали, маточный раствор упаривали на ротационном испарителе и сушили в глубоком вакууме. Полученный продукт использовали без дальнейшей очистки. Выход 246 мг (93%).

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.00 (с., 2H, ArH), 6.92 (с., 2H, ArH), 4.16–4.04 (м., 2H, COD CH), 3.94 (д., $^3J = 2.8$ Гц, 4H, $\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{N}$), 3.67 (с., 2H, COD CH), 2.59 (с., 6H, CH_3), 2.31 (с., 12H, CH_3), 1.56–1.47 (м., 8H, COD CH_2). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 МГц): δ 207.41, 137.98, 137.67, 137.08, 135.64, 134.89, 129.99, 128.36, 76.57, 72.53, 51.64, 31.63, 30.40, 21.05, 19.61, 18.28.

Найдено, %: C 54.40; H 5.77; N 4.38.

Для $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{ClIr}$

вычислено, %: C 54.23; H 5.96; N 4.36.

Спектроскопия ЯМР и SABRE. В ходе эксперимента параводород пропускали под давлением 5 бар в течение 10 с перед регистрацией ^1H -спектров и 30 с перед регистрацией ^{13}C - и ^{15}N -спектров через образец внутри стандартной цилиндрической 5-мм ампулы для спектроскопии ЯМР с помощью изготовленной в МТЦ СО РАН автоматизированной газовой системы [21]. После барботирования в заданном магнитном поле образец быстро переносили в датчик спектрометра и регистрировали

спектры ЯМР. Напряженность магнитного поля задавали электромагнитом, установленным в центре магнитного экрана, который зафиксирован над основным криомагнитом соосно с ним. Детальное описание установки с быстрым переключением магнитного поля приведено в [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Иридиевый комплекс $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$ синтезирован из исходного 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолий хлорида ($\text{SIMes} \cdot \text{HCl}$) посредством генерации карбена *in situ* в присут-

ствии *трет*-бутилата калия и димера η^4 -циклоокта-1,5-диен иридия(I) хлорида $(\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD}))_2$ с последующей заменой противоиона под действием цианида серебра в ацетоне (схема 1). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C для полученного комплекса полностью соответствовали ожидаемым. Однако вследствие очень длительных времен релаксации ядер ^{13}C , входящих в состав цианид-аниона, зарегистрировать данный сигнал не удалось даже при очень длительном накоплении. Этот сигнал был зарегистрирован в спектрах ^{13}C SABRE.

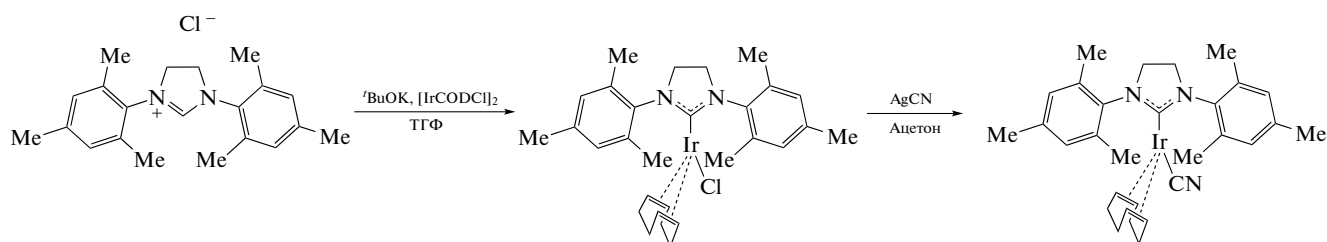


Схема 1.

Для изучения переноса поляризации с молекулы параводорода в условиях SABRE соответствующие спектры ЯМР регистрировали при барботировании параводорода через растворы указанных комплексов в метаноле- d_4 в присутствии пиридина. При этом в дополнение к сигналу газообразного ортоводорода (химический сдвиг $\delta = 4.57$ м.д.) наблюдали появление интенсивных сигналов гидридных интермедиатов в отрицательной области спектра (рис. 1). Антифазная природа большинства из указанных сигналов в сильном магнитном поле характерна для гидридных интермедиатов, полученных в условиях SABRE [24, 25] и различающихся числом и типом координации молекул пиридина и метанола, присутствующих в растворе. Например, аналогичный спектр ЯМР, полученный для классического катализатора SABRE $\text{Ir}(\text{COD})(\text{Imes})\text{Cl}$, содержал один сигнал в гидридной области, свидетельствующий о химической и магнитной эквивалентности гидридных протонов [26]. При активации катализатора происходит гидрирование циклооктадиена и в спектре полученного комплекса $\text{Ir}(\text{COD})(\text{SIMes})(\text{CN})$ присутствуют несколько антифазных дублетов с расщеплением порядка 6–7 Гц, что соответствует константе спин-спинового взаимодействия между двумя гидридными протонами. Одновременное существование в растворе нескольких интермедиатов с неэквивалентными гидридными протонами указывает на то, что пиридин, присутствующий в избытке, не вытесняет цианид-анион из координационной сферы иона металла. В противном случае наблюдались бы только сигналы симметричного комплекса с тремя ко-

ординированными молекулами пиридина. Показательно, что при длительном пробублькивании параводорода через образец относительная интенсивность сигналов гидридных протонов постепенно изменяется, в результате чего наблюдаются только дублеты с $\delta = -9.33$ и -22.89 м.д. и синглет с $\delta = -22.35$ м.д. Последний отсутствовал в поляризованных спектрах, а при добавлении пиридина- ^{15}N частично расщеплялся в дублет с константой 20 Гц. Это позволяет отнести его к гидридному комплексу с тремя координированными молекулами пиридина, для которого не наблюдалась гиперполяризация.

Для эффективного переноса поляризация на гетероядра, входящие в состав комплекса $\text{Ir}(\text{COD})(\text{SIMes})(\text{CN})$, а также ядра пиридинового солиганда, данный процесс проводили в ультраслабых магнитных полях, в которых разница частот с учетом химических сдвигов ядер, входящих в состав комплекса, значительно меньше константы спин-спинового взаимодействия между ними [27]. Для этого использовали установку для автоматического перемещения образца между датчиком спектрометра ЯМР [28] и магнитным экраном и индуктивными катушками, позволяющими получать ультраслабые магнитные поля от 5 нТл и выше путем варьирования магнитного поля в экране, размещенном над теплым отверстием сверхпроводящего магнита спектрометра [29].

В зависимости от выбранной напряженности магнитного поля наблюдались значительные изменения интенсивности сигналов в спектрах

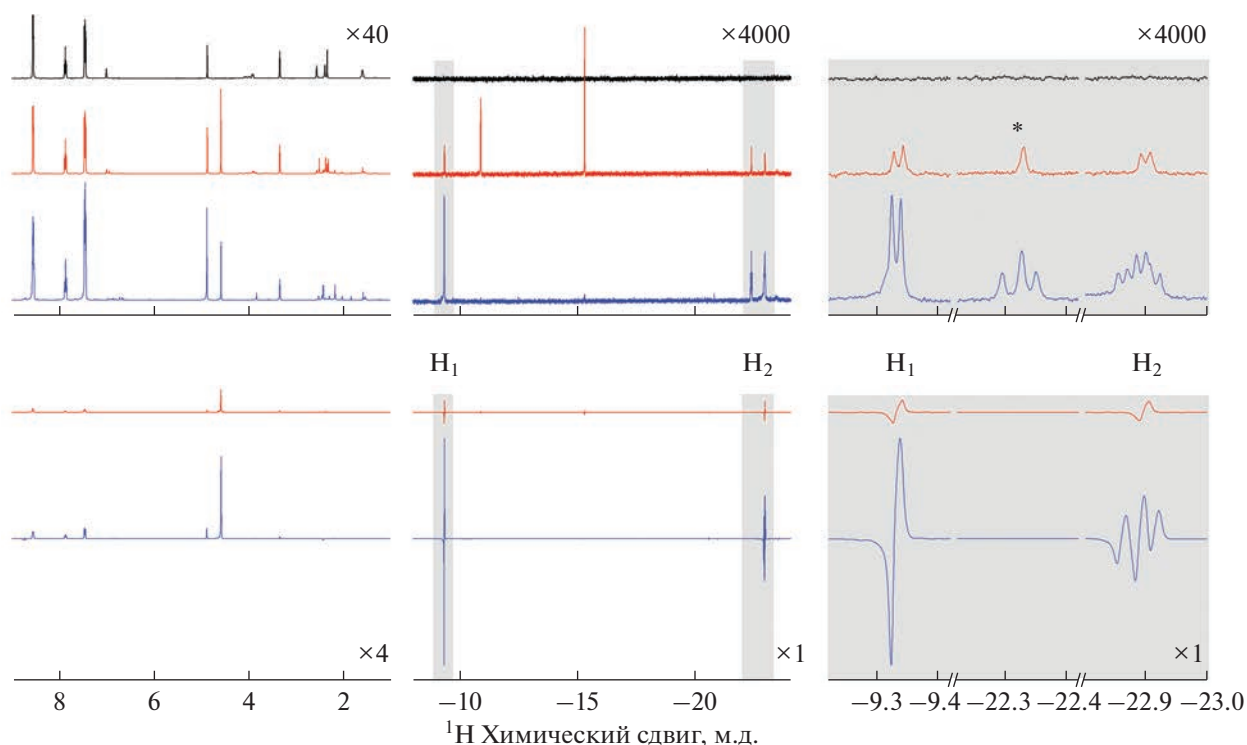


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР термически-поляризованного (сверху) и поляризованного параводородом в сильном магнитном поле (снизу) комплекса $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{H}_2)(\text{Py})_2(\text{CN})$. Термические спектры (сверху): черный спектр получен сразу после приготовления раствора 3.8 мМ $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$, 100 мМ пиридина- ^{14}N в дейтерированном метаноле до барботирования параводородом, красный спектр — после длительного взаимодействия раствора с параводородом регистрацией спектра ЯМР после задержки для релаксации гиперполяризации, а синий спектр — после добавления к раствору 100 мМ пиридина- ^{15}N . Спектры с параводород-индуцированной поляризацией (снизу) получены с использованием 45-градусного радиочастотного импульса непосредственно после барботирования растворов: красный — 3.8 мМ $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$, 100 мМ пиридина- ^{14}N в дейтерированном метаноле, синий — 3.8 мМ $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$, 100 мМ пиридина- ^{14}N и 100 мМ пиридина- ^{15}N в дейтерированном метаноле. На спектрах показаны отнесения гидридных протонов, указанных на структурной формуле на рис. 4, а звездочкой отмечен сигнал гидридных протонов в комплексе с тремя молекулами пиридина.

ЯМР ^{13}C , что свидетельствовало о переносе поляризации на соответствующие ядра (рис. 2). Большинство указанных сигналов отвечали ядрам ^{13}C пиридина. Однако в спектре ЯМР ^{13}C также присутствовал сигнал с $\delta = 149.2$ м.д., который был отнесен к ядру ^{13}C координированного цианид-аниона. Хотя данный сигнал не удалось пронаблюдать в спектре ЯМР ^{13}C при термическом равновесии, эффективный перенос поляризации с молекул параводорода позволил значительно усилить его интенсивность. Отнесение этого сигнала также косвенно подтверждается его отсутствием в спектрах аналогичного иридиевого комплекса $\text{Ir}(\text{Imes})(\text{COD})\text{Cl}$, в состав которого цианид-анион не входит [28].

Детальный анализ области спектра ^{13}C , в которой наблюдается сигнал цианогруппы цианид-аниона (рис. 2), свидетельствовал о возможном перекрытии двух сигналов в области группы пиков с $\delta = 149.6$ м.д. Полное отнесение сигналов ^{13}C удалось выполнить в результате сравнитель-

ного анализа спектров ЯМР ^{13}C , зарегистрированных с использованием широкополосной и селективной гетероядерной развязки по протонам после проведения одинаковых по условиям экспериментов SABRE в ультраслабом поле (рис. 3).

Использование селективного подавления взаимодействия с гидридными протонами привело к упрощению мультиплетной структуры сигнала цианогруппы (рис. 3б, 3в, 3д) и наблюдению мультиплетов с константами 36.5 и 4.0 Гц, соответствующих ее взаимодействию с *транс*- ($\delta = -9.33$ м.д.) и *цис*-гидридными протонами ($\delta = -22.89$ м.д.) соответственно [30]. Полную структуру данного мультиплета удалось пронаблюдать при селективном подавлении спин-спинового взаимодействия *орто*-углеродов пиридина с ароматическими протонами (рис. 3г), а использование широкополосной развязки от протонов позволило избавиться от перекрытия мультиплетов, относящихся к ядрам ^{13}C цианогруппы и пиридинового лиганда (рис. 3д).

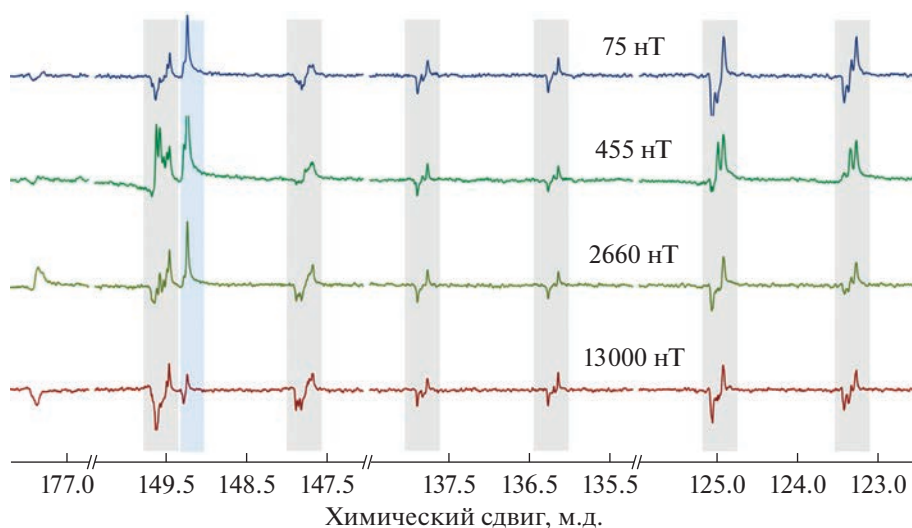


Рис. 2. Спектры ^{13}C ЯМР комплекса $\text{Ir}(\text{COD}(\text{SIMes})(\text{CN}))$ (3.8 mM) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (100 mM), зарегистрированные методом быстрого переключения поля при проведении эксперимента SABRE в ультраслабых магнитных полях, создаваемых системой катушек внутри магнитного экрана, расположенного над сверхпроводящим магнитом спектрометра ЯМР. Серым цветом отмечены сигналы ядер ^{13}C свободного пиридина, имеющих большие константы расщепления на соответствующих протонах, а синим цветом – правая компонента сигнала цианогруппы цианид-аниона.

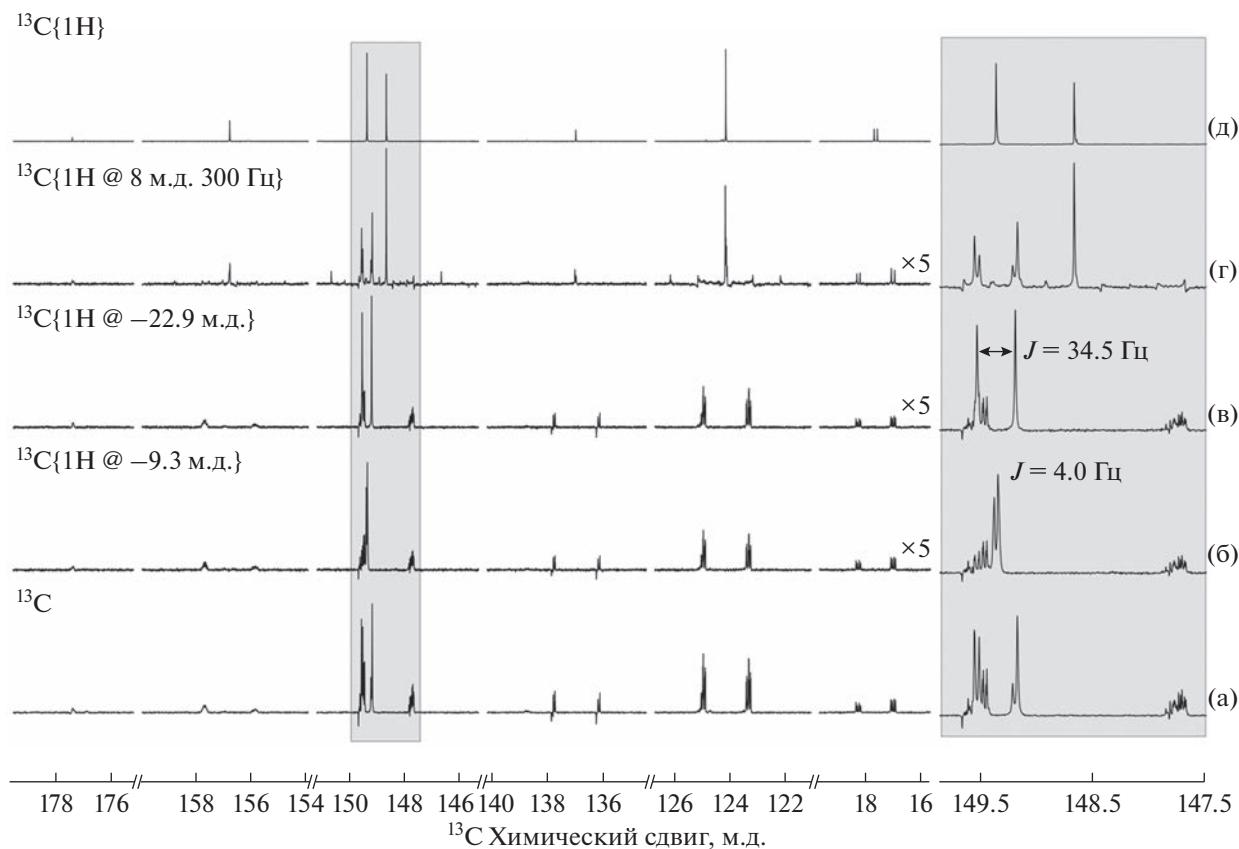


Рис. 3. Спектры ^{13}C ЯМР (100.6 МГц, 9.4 Тл, 25°C) комплекса $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$ (3.8 mM) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (100 mM) после барботирования параводородом (95%, 5 атм) в поле 0.5 мкТл без гетероядерной развязки (а), с селективным подавлением спин-спинового взаимодействия с гидридными протонами с $\delta = -9.33$ м.д. (б) и -22.89 м.д. (в), с селективным подавлением спин-спинового взаимодействия с ароматическими протонами (г) и широкополосной гетероядерной развязкой (д). Справа показан участок спектров с сигналами поляризованной цианогруппы.

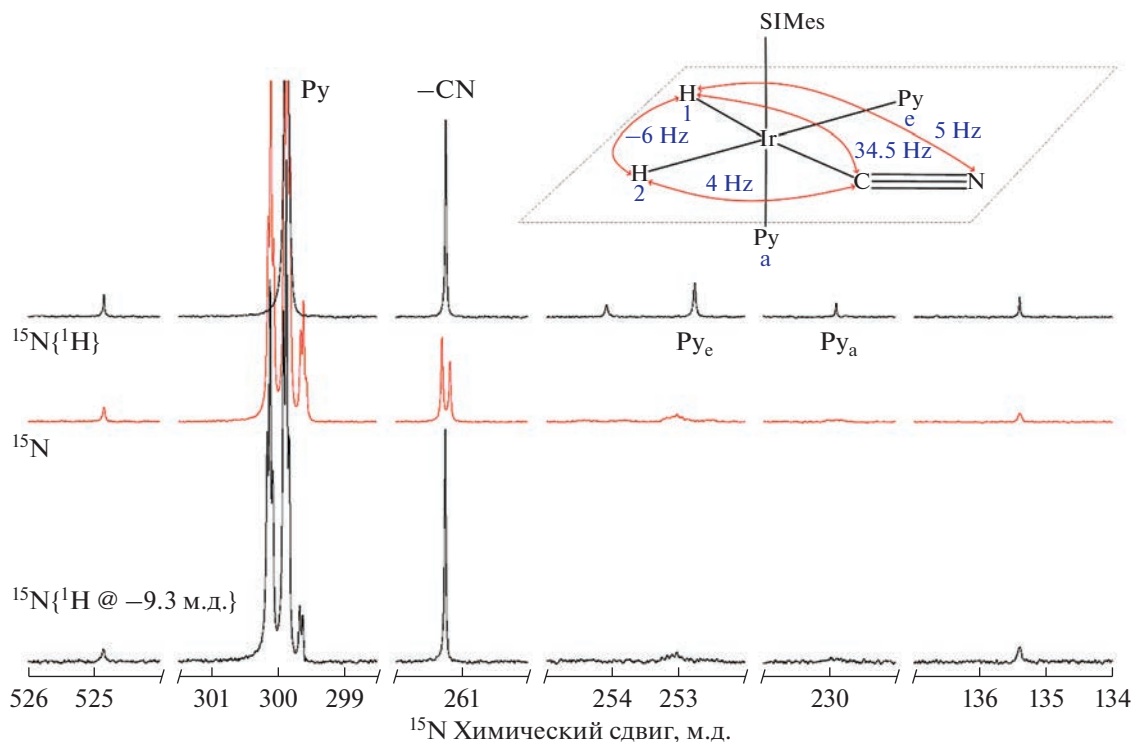


Рис. 4. Спектры ^{15}N ЯМР (40.6 МГц, 9.4 Тл, 25°C), полученные после барботирования параводородом (95%, 5 атм.) раствора комплекса $\text{Ir}(\text{SiMe}_3)(\text{COD})(\text{CN})$ (3.8 мМ) и пиридина (100 мМ) в дейтерированном метаноле в магнитном поле 0.3 мТл в течение 30 с. Спектры получены с использованием широкополосной гетероядерной развязки (сверху), без подавления спин-спиновых взаимодействий с протонами (посередине) и с использованием селективного подавления с гидридными протонами с $\delta = -9.33$ м.д. (снизу). На вставке изображено строение активного гидридного комплекса, стабилизированного цианид-ионом и двумя молекулами пиридина в аксиальном и экваториальном положениях, по данным спектроскопии ЯМР.

Химическая неэквивалентность гидридных протонов свидетельствует о координации цианогруппы цианид-аниона в экваториальном положении гидридного комплекса. Для окончательного подтверждения его строения были получены спектры ЯМР ^{15}N при проведении эксперимента SABRE в ультраслабом магнитном поле. Несмотря на использование пиридина с природным содержанием этого изотопа, полученные спектры отличались хорошим отношением сигнал/шум (рис. 4). Исчезновение мультиплетной структуры сигнала с $\delta = -261.5$ м.д. цианогруппы (дублет с константой 5 Гц) при подавлении спин-спиновых взаимодействий с гидридными протонами с $\delta = -9.33$ м.д. однозначно свидетельствует о том, что он может быть отнесен к ядру ^{15}N цианогруппы, координированной к иону иридия атомом углерода.

Дальнейшее увеличение напряженности магнитного поля, в котором проводился перенос поляризации, за счет переноса образца из магнитного экрана в область остаточного поля спектрометра ЯМР не привело к росту соотношения сигнал/шум (рис. 5), несмотря на увеличение термической разницы заселенностей спиновых уровней, расщепленных магнитным полем. Такое “резонанс-

ное” поведение подтверждает то, что для эффективного когерентного переноса поляризации необходимо наличие антипересечения уровней в очень слабом магнитном поле [31].

Стандартным подходом к оценке эффективности переноса поляризации и коэффициента усиления сигнала является сравнение интегральных интенсивностей идентичных сигналов для поляризованного вещества и для образца с термической поляризацией. Поскольку, ввиду очень больших времен релаксации ядер ^{13}C и ^{15}N цианогруппы и малого природного содержания этих изотопов, зарегистрировать их сигнал для термически-поляризованного образца не представлялось возможным, коэффициенты усиления были определены с использованием сигналов метанола и пиридина в качестве промежуточного стандарта. Полученные значения поляризации (4.4 и 15.5%) и коэффициенты усиления для ядер ^{13}C и ^{15}N цианогруппы (5665 и -49555, различие в знаках коэффициента усиления вызвано отрицательной величиной гиромангнитного отношения для ядра ^{15}N) очень высоки, что косвенно указывает на когерентный механизм переноса спинового порядка с молекулы параводорода в интегральную по-

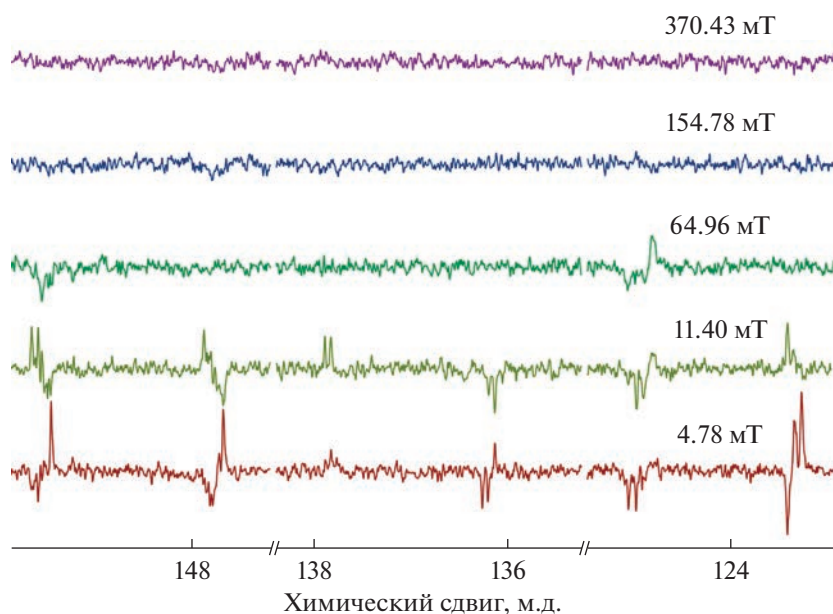


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C комплекса $\text{Ir}(\text{COD}(\text{SiMe}_3)(\text{CN}))$ (3.8 мМ) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (100 мМ) при проведении переноса поляризации с параводорода (~95% *para*- H_2) на субстраты в остаточном поле магнита спектрометра ЯМР с различной напряженностью.

поляризацию гетероядер в ультраслабом поле. В гидридном комплексе одно из экваториальных положений занято цианогруппой цианид-аниона, не содержащей магнитных ядер. По этой причине ядерный спин ^{15}N пиридина, занимающего другое экваториальное положение, образует сильно связанную трехспиновую систему с гидридными протонами, где существует только одно антипересечение уровней, в области которого формируется максимальная эффективность переноса поляризации. Другое антипересечение находится в нулевом поле и не приводит к созданию поляризации гетероядра. Обнаруженные очень высокие коэффициенты усиления сигнала в полученном нами комплексе $\text{Ir}(\text{COD}(\text{SiMe}_3)(\text{CN}))$ открывает широкие возможности для управления спиновой динамикой системы направленным воздействием адиабатического переключения магнитного поля или радиочастотных импульсов для контролируемого переноса поляризации на гетероядра.

В заключение отметим, что перенос спиновой поляризации с молекулы параводорода на органические молекулы с использованием иридийсодержащих катализаторов в условиях SABRE позволяет надежно повысить чувствительность спектроскопии ЯМР. Хотя большинство работ в этой области посвящено изучению переноса поляризации на ядра обменивающегося лиганда (например, пиридина), присутствие координационно-связанного противоиона, такого как цианид-анион, в составе молекулярного комплекса также может привести к переносу поляризации на его ядра. В результате проведенного нами исследования комплекса

$[\text{Ir}(\text{SiMe}_3)(\text{COD})(\text{CN})]$ впервые удалось продемонстрировать переносы спинового порядка с молекул параводорода на ядра ^{13}C или ^{15}N цианид-аниона в условиях SABRE. Подбор другого аниона, способного к частичной диссоциации от металлоцентра, либо подбор условий, при которых цианид-анион способен к химическому обмену с избытком неорганического цианида в растворе, могут привести к получению гиперполяризованного цианида в условиях SABRE. Высокая реакционная способность цианидов, возможность получения на их основе органических соединений различной природы и медленная магнитная релаксация их ядер в сочетании с возможностью создания долгоживущих спиновых состояний для $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -меченных цианидов могут привести к появлению эффективных гиперполяризованных меток для магнитно-резонансной томографии.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ полученных соединений проведен с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (междисциплинарные проекты № 20-63-47107 и № 20-62-47038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atkinson K.D., Cowley M.J., Duckett S.B. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 663.
2. Terreno E., Castelli D.D., Viale A. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3019.
3. Bhattacharya P., Ross B., Bünger R. // Exp. Biol. Med. 2009. V. 234. P. 1395.
4. Carravetta M., Johannessen O.G., Levitt M.H. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 153003.
5. Ardenkjaer-Larsen J.H., Fridlund B., Gram A. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2003. V. 100. P. 10158.
6. Kaptein R., Oosterhoff L.J. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. P. 214.
7. Becker J., Bermuth J., Ebert M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 402. P. 327.
8. Frossati G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 402. P. 479.
9. Bouchiat M.A., Carver T.R., Varnum C.M. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 5. P. 373.
10. Bowers C.R., Weitekamp D.P. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2645.
11. Adams R.W., Aguilar J.A., Atkinson K.D. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 1708.
12. Eisenschmid T.C., Kirss R.U., Deutsch P.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8089.
13. Buntkowsky G., Theiss F., Lins J. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 12477.
14. Dücker E.B., Kuhn L.T., Münnemann K. et al. // J. Magn. Reson. 2012. V. 214. P. 159.
15. Wong C.M., Fekete M., Nelson-Forde R. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 4925.
16. Barskiy D.A., Knecht S., Yurkovskaya A.V. et al. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2019. V. 114. P. 33.
17. Rayner P.J., Duckett S.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 6742.
18. Garaeva V.V., Spiridonov K.A., Nikovskii I. A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 572. <https://doi.org/10.1134/S1070328422080036>
19. Kerr W.J., Reid M., Tuttle T. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 402.
20. Shen M.-H., Ren X.-T., Pan Y.-P. et al. // Org. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 46.
21. Kiryutin A.S., Sauer G., Hadjiali S. et al. // J. Magn. Reson. 2017. V. 285. P. 26.
22. Hadjiali S., Bergmann M., Kiryutin A. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 244201.
23. Knecht S., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. et al. // J. Magn. Reson. 2018. V. 287. P. 10.
24. Knecht S., Hadjiali S., Barskiy D.A. et al. // J. Phys. Chem. 2019. V. 123. P. 16288.
25. Limbach H.-H., Ulrich S., Gründemann S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 7929.
26. Pravdivtsev A.N., Ivanov K.L., Yurkovskaya A.V. et al. // J. Magn. Reson. 2015. V. 261. P. 73.
27. Haake M., Natterer J., Bargon J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 8688.
28. Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Zimmermann H. et al. // Magn. Reson. Chem. 2018. V. 56. P. 651.
29. Zhukov I.V., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 12396.
30. Carlton L., Belciug M.-P. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 378. P. 469.
31. Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Ivanov K.L. // Chem. Phys. Chem. 2021. V. 22. P. 1470.