

Многоядерная магнитно-резонансная томография — многофункциональный инструмент для исследования свойств материалов, процессов транспорта и каталитических реакций

И.В.Коптюг, А.А.Лысова, К.В.Ковтунов, В.В.Живонитко, А.В.Хомичев, Р.З.Сагдеев

Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а, факс (383) 333–1399

Рассмотрены новые физико-химические приложения метода многоядерной магнитно-резонансной томографии, которые будут определять развитие метода в ближайшей перспективе. К ним относятся: исследование твердых материалов, изучение процессов массопереноса в многофазных системах, исследование функционирующих реакторов *in situ*, а также гетерогенное гидрирование параводородом и спектроскопия долгоживущих синглетных состояний. Отмечено, что наряду с расширением круга исследуемых объектов и процессов инструментальной магнитно-резонансной томографии претерпевает существенные изменения.

Библиография — 204 ссылки.

Оглавление

I. Введение	628
II. Многоядерная магнитно-резонансная томография твердых материалов	629
III. Применение многоядерной магнитно-резонансной томографии для исследования процессов транспорта	630
IV. Магнитно-резонансная томография химических реакций	634
V. Заключение	642

I. Введение

Метод ЯМР-томографии, или магнитно-резонансной томографии (МРТ), известен прежде всего как метод медицинской диагностики, его также широко используют в биологических исследованиях. Вместе с тем МРТ все шире и плодотворнее применяют для исследования объектов неживой природы, в том числе в таких областях, как химия, химическая технология, материаловедение и т.п.^{1–4} Так, в обзорах^{5–7} наряду с

основами метода МРТ рассмотрены его физико-химические приложения. Однако в результате достаточно бурного развития метода за последние пять лет он нашел ряд новых приложений. В результате круг объектов и процессов, исследованных с использованием МРТ, значительно расширился — он включает каталитические реакторы и реакторы на основе биопленок, топливные элементы, микрореакторы, полимеры, системы доставки лекарственных препаратов, газогидраты, горные породы, строительные материалы, пленочные покрытия, объекты культурного наследия, растения, пищевые продукты и многое другое. Это, в свою очередь, стимулирует дальнейшее развитие самого инструментального МРТ. Усилия исследователей, работающих в данной области, привели к созданию ряда принципиально новых приложений, в том числе таких, которые ранее считались невозможными или практически неосуществимыми. К ним, в частности, относятся МРТ транспорта газов, магнитный резонанс одиночных спинов, спектроскопия ЯМР и МРТ в крайне неоднородных или очень низких магнитных полях, МРТ твердых материалов и высокотемпературных процессов, измерение коэффициентов диффузии и скоростей течения на интервалах времен, значительно превосходящих времена спиновой релаксации, и многие другие.

К сожалению, подобные исследования по-прежнему крайне слабо представлены в нашей стране. В настоящем обзоре рассмотрены новейшие достижения и тенденции развития МРТ, включая результаты, полученные в последнее время в Международном томографическом центре СО РАН. При подготовке данного обзора авторы не ставили цели охватить все выполненные исследования, что с учетом про-

И.В.Коптюг. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник МТЦ СО РАН. Телефон: (383)333–3561, e-mail: koptug@tomo.nsc.ru

А.А.Лысова. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же центра. Телефон: (383)333–3561, e-mail: lysova@tomo.nsc.ru

К.В.Ковтунов. Аспирант того же центра. Телефон: (383)333–3561, e-mail: kovtunov@tomo.nsc.ru

В.В.Живонитко. Аспирант того же центра. Телефон: (383)333–3561, e-mail: v_zhivonitko@tomo.nsc.ru

А.В.Хомичев. Аспирант того же центра. Телефон: (383)333–3561, e-mail: khomichev@tomo.nsc.ru

Р.З.Сагдеев. Академик, директор того же центра. Телефон: (383)333–1448, e-mail: itc@tomo.nsc.ru

Область научных интересов авторов: многоядерная спектроскопия ЯМР, магнитно-резонансная томография, тепло- и массоперенос, нанесенные катализаторы, каталитическое гидрирование, волновые структуры.

Дата поступления 2 апреля 2006 г.

гресса, достигнутого в этой области за последние 5–10 лет, практически невозможно. Вместо этого предпринята попытка привлечь внимание российских исследователей к данному разделу науки, представив ряд наиболее ярких приложений, которые, вероятно, будут определять его прогресс в ближайшем будущем.

II. Многоядерная магнитно-резонансная томография твердых материалов

В биомедицинских приложениях метод МРТ — это прежде всего метод исследования мягких тканей и транспорта жидкостей (крови, лимфы) в живом организме. До последнего времени и научно-технические применения МРТ были ограничены в основном исследованием объектов, содержащих значительные количества жидкости. Развитие МРТ газов сдерживается главным образом их низкой плотностью (т.е. низкой концентрацией ядерных спинов) и, как следствие, — низкой чувствительностью и невысоким пространственным разрешением. Поэтому МРТ газов все еще применяют не очень широко, хотя в последнее время для преодоления ограничений, связанных с низкой чувствительностью, активно развиваются методы получения гиперполяризованных газов со значительной степенью поляризации ядерных спинов. В то же время, несмотря на относительно высокую плотность твердых материалов, их исследование методом МРТ также достаточно проблематично, в значительной степени из-за особенностей магнитного резонанса твердых тел. Вместе с тем очевидно, что возможность применения МРТ для исследования твердых материалов существенно расширила бы круг потенциальных приложений метода.

В твердой фазе (в отличие от жидкости) вследствие низкой подвижности молекул не происходит усреднения до нуля анизотропных взаимодействий, в которых участвуют ядерные спины. Этим обусловлена большая ширина линий в спектрах ЯМР твердых материалов. Так, в случае квадрупольных ядер ширина линии часто > 1 МГц. Исключение составляют мягкие твердые материалы, такие как полимеры и эластомеры, которые во многих случаях могут быть исследованы с помощью традиционных методик МРТ.^{8,9} Для жестких твердых материалов большая ширина линий приводит к очень быстрому спаду сигнала ЯМР, что значительно снижает чувствительность метода, а в ряде случаев вообще не позволяет зарегистрировать сигнал. Кроме того, для достижения приемлемого пространственного разрешения может потребоваться использование градиентов магнитного поля, значительно превышающих возможности широко распространенных в настоящее время «жидкофазных» приборов. Так, отдельные двумерные изображения порошкообразного оксида алюминия и цеолита^{10,11} и одномерные проекции керамических образцов¹² были получены по сигналам ЯМР ^{27}Al с использованием градиентов напряженности магнитного поля $225\text{--}350\text{ Гс}\cdot\text{см}^{-1}$, однако даже такие значения превышают возможности большинства современных ЯМР-томографов.

Ряд исследовательских групп успешно развивает подходы к МРТ твердых тел на основе твердотельных методик ЯМР,⁷ таких как вращение образца под магическим углом,¹³ использование многоимпульсных последовательностей,¹⁴ больших градиентов магнитного поля,^{15–18} регистрация одной точки (Single Point Imaging (SPI), Single Point Ramped Imaging with T_1 Enhancement (SPRITE)),^{19–21} стационарный ЯМР²² и др. Однако широкое применение МРТ твердых тел в значительной степени сдерживается необходимостью (истинной или мнимой) использования специализированного оборудования и сложных методик;²³ подавляющая часть серийных и самодельных приборов ориентирована прежде всего на методики, традиционно применяемые в ЯМР и МРТ жидкостей.

Известно, что уширение линий в спектрах ЯМР твердых материалов является неоднородным, т.е. уширенный сигнал фактически представляет собой набор перекрывающихся сигналов со значительно меньшей собственной шириной. Это обстоятельство можно использовать по-разному. Например, за счет применения длинного частотно-селективного импульса можно возбудить лишь часть неоднородно уширенного резонанса. При этом значительно увеличится время спада поперечной намагниченности T_2^* и появится возможность использовать жидкофазные методики для реализации МРТ твердых материалов.^{24,25} Очевидный недостаток такого подхода — использование в эксперименте лишь малой части имеющейся ядерной намагниченности, следствием этого является низкая чувствительность.

В наших работах^{26–30} реализован иной подход. На начальном этапе выбор твердого материала ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), и, таким образом, магнитного ядра (^{27}Al), был обусловлен выполняемыми нами МРТ-исследованиями процессов гетерогенного гидрирования непредельных соединений на катализаторах $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также тем фактом, что оксид алюминия часто служит подложкой при приготовлении нанесенных катализаторов. Однако в процессе исследований выяснилось, что использованный подход применим ко многим магнитным ядрам, входящим в состав жестких твердых материалов. В основу исследований положен ряд концепций, хорошо известных специалистам в области ЯМР. Во-первых, большое различие в однородной и неоднородной ширинах сигналов фактически является большой разницей между характерным временем спада наблюдаемого сигнала T_2^* (временем затухания поперечной намагниченности или спада свободной индукции) и истинным временем поперечной релаксации намагниченности T_2 . После приложения первого неселективного радиочастотного (РЧ) импульса наблюдается быстрый спад сигнала с характерным временем T_2^* . Однако приложение второго РЧ-импульса способно в значительной степени «обратить» спад и рефокусировать намагниченность.¹² Во-вторых, в спектре квадрупольных ядер с полуцелым спином $I = (2n + 1)/2$, $n = 1, 2, \dots$, включая ^{27}Al ($I = 5/2$), центральный переход ($1/2 \rightleftharpoons -1/2$) значительно уже боковых полос.^{18,31} Таким образом, во многих случаях регистрация центральной полосы в спектре квадрупольных ядер не представляет больших проблем,^{32,33} особенно при использовании фазового кодирования пространственной информации.

Изложенный подход был успешно применен при регистрации по сигналам ЯМР ^{27}Al двумерных изображений цилиндрических гранул из оксида алюминия, а также блочных сотовых носителей из оксида алюминия или кордиерита.^{26,27,29} При этом время получения изображения составило ~ 15 мин. С целью дальнейшей демонстрации возможностей метода был приготовлен ряд композитных образцов сложного состава, содержащих различные материалы (Al_2O_3 , V_2O_5 , KMnO_4 , NaHCO_3 , стекло и т.п.). Путем регистрации сигналов разных ядер (^{27}Al , ^{23}Na , ^{51}V , ^{55}Mn) были получены изображения соответствующих частей композитных образцов с пространственным разрешением $150\text{--}300\text{ мкм}$.^{28–30}

Наблюдение сигнала от стеклянной ампулы на изображениях, полученных по сигналу ЯМР ^{27}Al , свидетельствует о перспективности применения многоядерной МРТ для исследования стеклянных образцов; такое исследование было осуществлено с помощью регистрации изображений по сигналам ЯМР ^{27}Al , ^{11}B , ^{23}Na и ^{29}Si (см.^{26,29,30}). Продемонстрированные возможности могут быть использованы, например, при изучении макроструктуры катализаторов и подложек, стеклянных и керамических материалов, структуры зернистых слоев и контейнеров, в которых они находятся. В частности, при исследовании каталитических процессов в

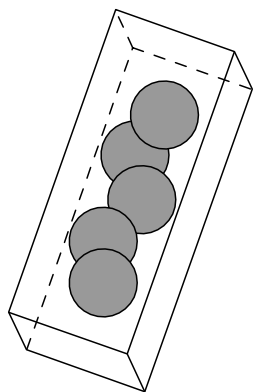


Рис. 1. Трехмерное изображение упаковки стеклянных шариков диаметром 3.5 мм в стеклянной ампуле с внутренним диаметром 4.2 мм. Изображение получено по сигналу ЯМР ^{23}Na в течение 9 ч. Изображение ампулы удалено.

реакторе можно визуализировать структуру реактора, что наряду с изучением процессов транспорта позволит исследовать корреляцию структуры реактора и протекающих в нем процессов. С этой целью метод использован для регистрации трехмерных изображений модельных зернистых слоев из стеклянных шариков (^{23}Na МРТ, рис. 1) или сферических гранул оксида алюминия (^{27}Al МРТ).

Истинная сила МРТ состоит не столько в возможности получения структурной информации, сколько в способности предоставлять пространственно-разрешенные карты свойств исследуемого объекта (скорости движения, температуры, химического состава и т.п.). Поэтому дальнейшее развитие МРТ твердых тел будет направлено на ее использование с различными механизмами контраста изображения. Одно из очевидных направлений — исследование движения твердых тел и гранулированных материалов.

Другое перспективное направление — развитие методов пространственно разрешенной ЯМР-термометрии. Процессы теплопереноса имеют первостепенное значение при разработке и использовании каталитических реакторов. ЯМР-Томография достаточно широко применяется для термометрии жидкостей.^{7, 34–37} Однако ни один из существующих подходов, основанных на регистрации сигнала жидкой фазы, не может быть использован для термометрии гетерогенных каталитических процессов. Это связано с тем, что все используемые в ЯМР-термометрии параметры (интенсивность сигнала, химический сдвиг, времена релаксации, коэффициенты диффузии) будут значительно изменяться под влиянием других факторов, например количества жидкости в порах. Таким образом, однозначно связать их изменение с изменением температуры не представляется возможным.

Вместе с тем регистрация сигнала твердой матрицы, которая значительно меньше подвержена изменениям при работе реактора, позволяет использовать МРТ для термометрии реактора. В литературе такая возможность продемонстрирована практически исключительно на мягких твердых материалах. Так, выраженная зависимость времен продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) релаксации ядерных спинов (T_1 и T_2 соответственно) от температуры была использована с целью получения пространственных карт температуры для блока из *цис*-полибутадиена, через который по двум трубкам прокачивали холодную и горячую воду,³⁸ а также для вулканизатов бутадиен-стирольного каучука, находящихся под действием динамической механической нагрузки.^{8, 9, 39} Примером термометрии жестких материалов является двумерная МРТ кристалла KBr ,⁴⁰ для которого время T_1 сигнала ЯМР ^{81}Br имеет выраженную температурную зависимость. Выше отмечено, что оксид алюминия широко применяют при изготовлении катализаторов и подложек. В результате выполненных исследований продемонстрировано, что и время

T_1 и амплитуда сигнала ядра ^{27}Al оксида алюминия характеризуются выраженной температурной зависимостью.²⁶ В перспективе это может быть использовано для создания методик для ЯМР-термометрии твердых материалов с пространственным разрешением.

III. Применение многоядерной магнитно-резонансной томографии для исследования процессов транспорта

Магнитно-резонансную томографию давно и успешно применяют для исследования процессов транспорта.⁶ В частности, огромное число работ посвящено течению, фильтрации, дисперсии и диффузии жидкостей в разных геометриях, включая транспорт в модельных зернистых слоях,^{41–44} растениях,^{45, 46} электроосмотическое течение,^{47, 48} турбулентные потоки⁴⁹ и т.п.

В настоящее время одним из набирающих силу направлений является применение МРТ для исследования структуры функционирующих биореакторов и процессов транспорта в них. Разработка новых технологий на основе использования различных биореакторов имеет важное значение, например в таких областях, как очистка сточных вод, пищевая промышленность, создание искусственных тканей и т.п. Метод МРТ позволяет неинвазивно определять количество и пространственное распределение биомассы в реакторе, выявлять неоднородности в структуре биопленок. Например, исследования роста биополимеров на основе *Staphylococcus epidermidis* в капиллярном биореакторе показали наличие кластеров биомассы, в которых различимы каналы и полости.⁵⁰ Использование контраста на основе времен релаксации позволило получить раздельные объемные МРТ-изображения воды и биополимера.⁵¹

Иной подход к раздельной визуализации воды и биопленки реализован в работе⁵² — использованы различия их коэффициентов диффузии. Метод МРТ применен также для исследования структуры метаногенных агрегатов, взятых из системы анаэробной очистки сточных вод.⁵³ Контраст МРТ-изображений значительно повышается при поглощении биопленкой парамагнитных веществ.^{54–56} В модельных исследованиях изучен процесс удаления ионов металлов (La^{3+} и/или Cu^{2+}) из водных растворов с помощью биополимера на основе бактерии *Citrobacter sp.*^{55, 56} Значительное внимание уделяется изучению течения и диффузионного транспорта в биореакторах.^{50, 54, 57, 58} Выполнены исследования течения в новом коаксиальном биореакторе на основе полых проникаемых мембран.⁵⁹ Ряд работ посвящен взаимосвязи структуры и транспортных свойств биополимера.^{50, 58} Биореакторы на основе клеток млекопитающих все шире применяют для производства антител, гормонов и белков в терапевтических и клинических целях, выращивания тканей для трансплантации и создания суррогатных тканей и органов. Исследованы распределение и транспорт парамагнитных комплексов гадолиния в таких реакторах.^{60, 61} Вопросам применения МРТ при изучении транспорта и биологической активности в биопленках и биореакторах посвящен ряд обзоров (см., например,^{62, 63}).

В последнее время значительное внимание уделяется применению МРТ для исследования двухфазных течений (жидкость — газ) в различных геометриях,⁶⁴ в частности течения газа и жидкости в режиме орошения в модельных зернистых слоях. В этом случае в МРТ-экспериментах можно получать информацию об остаточной и динамической долях жидкости в реакторе, наличии струек жидкости в слое и смоченности поверхности катализатора. Так, в работе⁶⁵ показано, что для нисходящего прямого тока воды и воздуха в модельном зернистом слое при постоянных расходах газа и жидкости картина течения может оставаться неизменной на

протяжении многих часов. Анализ полученных данных был использован для определения перечисленных выше параметров и их зависимости от расхода жидкости. Изменение расхода газа не приводило к существенному изменению распределения жидкости в слое. В то же время обнаружено, что на распределение газа и жидкости в слое существенное влияние оказывает исходное состояние зернистого слоя.^{65, 66} Исследование зависимости доли жидкости в реакторе и смоченности поверхности цилиндрических гранул оксида алюминия в зернистом слое от расхода жидкости⁶⁷ показало, что для гранул меньшего размера характерны более высокие значения этих величин. После включения потока или после временного прекращения подачи жидкости для установления стационарного распределения жидкости и газа в слое требуется от нескольких минут^{64, 68} до нескольких часов.⁶⁹

Для исследования быстрых динамических процессов в условиях двухфазного течения необходима высокая скорость регистрации МРТ-изображения. Регистрация 10 изображений в секунду позволила выявить прохождение поршней жидкости через регистрируемый слой при больших расходах жидкости.^{64, 68} При сверхбыстрой регистрации (двумерных изображений за 20 мс или трехмерных за 0,3 с каждого) можно выполнять МРТ-исследования двухфазных течений газ–жидкость в условиях режима орошения, пульсирующего и переходного режимов.^{70, 71} По всей видимости, переход к пульсирующему режиму начинается с возникновения локальных пульсаций и характеризуется сосуществованием областей с постоянным и флуктуирующим содержанием жидкости. С увеличением расхода жидкой фазы размеры областей с нестабильным потоком увеличиваются и в конечном итоге происходит их слияние. В переходном режиме наблюдалось смещение областей нестабильности в слое, этим, вероятно, обусловлен гистерезис на зависимости перепада давления от расхода жидкости. В режиме пульсирующего течения наблюдалось изменение интенсивности большинства элементов МРТ-изображения. Чтобы охарактеризовать периодичность процесса изменения локального содержания жидкости в слое, на основе полученных данных вычисляли функцию автокорреляции по времени. Выполнено предварительное исследование периодического режима с модулированной подачей жидкости в слой.⁷⁰ Несмотря на изменения в распределении жидкости в слое при возвращении расхода к исходному значению, изменений в смоченности катализатора и доли жидкости в слое обнаружено не было.

Необходимо отметить, что характер транспорта и его количественные характеристики могут кардинально измениться, если массоперенос сопряжен с теплопереносом и/или протеканием химической реакции (см. раздел IV.2). Сравнительное исследование двухфазного течения смеси дизельного масла и N_2 в слое из стеклянных шариков или трилистников из оксида алюминия было выполнено при нормальных условиях и при повышенных температуре и давлении (398 К, 10 атм).⁷² По МРТ-изображениям определяли долю жидкости в слое. Результаты, полученные в режиме орошения, показали значительное влияние температуры на динамическую долю жидкости в слое, которая уменьшается с ростом температуры.

Для исследования двухфазного течения в каналах блочных сотовых носителей, например при поршневом режиме с чередованием жидкости и газа, также необходимо использовать методики быстрой регистрации МРТ-изображений, поскольку, в отличие от стационарной картины в режиме орошения, картина распределения газа и жидкости непрерывно изменяется. Возможность регистрации 4–8 последовательных двумерных изображений за $\sim 0,6$ с была продемонстрирована при исследовании двухфазного поршневого течения воздуха и воды в тонкой трубке⁷³ и в блочном сотовом носителе из кордиерита.^{74, 75} Такие эксперименты

позволяют определить размер поршней газа и жидкости и проследить за их перемещением во времени. Быстрый спад сигнала ЯМР косвенно свидетельствует о рециркуляции жидкости при поршневом двухфазном течении.⁷³ Такой же подход был применен при исследовании восходящего движения пузырьков газа в каналах блока, помещенного в неподвижную жидкость.^{64, 66, 67, 76}

Продолжаются исследования фильтрации двухкомпонентных систем жидкость–жидкость в пористых средах, например воды и силиконового масла в засыпках из стеклянных шариков.^{77, 78}

Возможность исследования течения и фильтрации газов методом МРТ была продемонстрирована ранее в работах^{79–82}, результаты которых послужили стимулом к дальнейшему развитию приложений МРТ к изучению транспорта газов. Так, в статье⁸³ рассмотрено течение метана и накопление твердых частиц в ячейке сажевого фильтра дизельного двигателя. Относительно высокое пространственное разрешение (100–250 мкм) было достигнуто за счет увеличения давления газа до 10 МПа. Зарегистрированные карты скорости течения газа показали, что распределение потока через пористую стенку фильтра достаточно равномерно по длине каналов. В следующей серии экспериментов исследовано накопление в фильтре маленьких частичек углерода, вводившихся в газовый поток.

До последнего времени считалось, что турбулентное течение газа в неоднородном магнитном поле должно приводить к быстрому спаду сигнала ЯМР и поэтому не может быть исследовано методом МРТ. Однако недавно было показано, что это не так. Авторам работы⁸⁴ удалось получить карты скоростей и коэффициента вихревой диффузии при течении SF_6 со скоростями $> 10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ($Re > 10^5$) над ступенькой или вокруг модели крыла. Полученные экспериментальные результаты достаточно хорошо согласуются с расчетами, выполненными методами вычислительной аэродинамики.

Даже при использовании высоких давлений чувствительность в экспериментах по МРТ газа остается значительно ниже по сравнению с МРТ воды. Поэтому получить карты скоростей можно только в каналах относительно большого диаметра и, в отличие от МРТ жидкости, их нельзя получить в зернистых слоях. В то же время исследования фильтрации газов в пористых средах представляют значительный интерес для многих областей науки и технологий. Одним из перспективных подходов является использование метода ЯМР с импульсным градиентом поля (ЯМР ИГП) для измерения среднего пропагатора (распределения молекул по скоростям движения) при исследовании течения и фильтрации газов.^{79, 81, 85} Этим методом получены средние пропагаторы для аксиального и поперечного направлений при течении пропана или бутана в различных зернистых слоях.^{86, 87} При малой длительности временного интервала между градиентными импульсами (Δ), в течение которого определяются перемещения молекул, наблюдается гауссово распределение с максимумом при нулевом перемещении. Относительно большая ширина этого распределения обусловлена большой величиной коэффициента диффузии газа. С увеличением Δ у распределения аксиальных перемещений сначала возникает протяженное крыло в сторону больших перемещений, а в дальнейшем вновь формируется гауссово распределение, но уже с максимумом в районе среднего перемещения за счет течения газа. Ширины аксиального и поперечного распределений при больших значениях Δ определяются соответствующими коэффициентами дисперсии, которые значительно превосходят коэффициент диффузии газа. В экспериментах исследована зависимость аксиального и поперечного коэффициентов дисперсии от Δ , скорости течения газа и размера зерен в слое. Переход к гауссовому распределению при

больших Δ для аксиального транспорта означает отсутствие застойных зон в слое. При фильтрации газа через засыпку из пористых частиц (например, ПВХ)⁸⁷ в аксиальном распределении в пределе больших Δ наблюдается второй пик в районе нулевых перемещений, который соответствует газу в порах зерен, достаточно медленно обменивающемуся со свободно текущим газом. Помимо этого, выполнены эксперименты, в которых исследованы характерные времена автокорреляции скорости движения молекул газа при фильтрации через модельные зернистые слои.⁸⁸

Несмотря на прогресс в применении МРТ для изучения транспорта газа, низкая чувствительность остается основной трудностью в таких исследованиях. Поэтому в последние годы значительное внимание уделяют получению гиперполяризованных газов со значительным (на несколько порядков) увеличением поляризации ядерных спинов по сравнению с поляризацией при тепловом равновесии в поле магнита спектрометра или томографа.⁸⁹ Созданы лазерные методики непрерывной генерации гиперполяризованных благородных (^{129}Xe , ^3He , ^{83}Kr) газов,^{90–92} с помощью которых удобно исследовать течение и фильтрацию газов методом МРТ.^{80, 93}

Использование гиперполяризованных газов, особенно в комбинации с высокочувствительными методами регистрации сигнала (например, с применением сверхпроводящего квантового интерферометра), открывает возможность регистрации сигналов ЯМР и МРТ-изображений в очень низких магнитных полях и с использованием предельно малых градиентов поля. Например, в работе⁹⁴ эксперименты выполнены в магнитном поле 2.3 мТл, что примерно на 3 порядка ниже, чем в большинстве МРТ-исследований неживых объектов. В работе рассмотрена фильтрация гиперполяризованного $^{129}\text{Xe}^*$ через образец аэрогеля и слой порошкообразного полипропилена. В последнем случае благодаря большой разности химических сдвигов (200 м.д., или 5 Гц) авторам удалось различить объемный и адсорбированный ксенон, несмотря на крайне низкое значение магнитного поля. Использование сверхнизких магнитных полей позволяет исследовать объекты, заключенные в металлический контейнер.⁹⁵ В сильных магнитных полях такое невозможно в принципе, поскольку высокочастотное электромагнитное излучение не проникает внутрь проводящих экранов (скин-эффект).

В последнее время на основе использования систем непрерывной генерации гиперполяризованных газов и их доставки развиваются методы так называемой удаленной регистрации сигнала ЯМР или МРТ-изображений.^{96–99} Удаленная регистрация представляет собой новый метод, суть которого заключается в следующем: пространственная информация кодируется в сигнал ЯМР с помощью РЧ-импульсов и градиентов поля в тот момент, когда молекулы — «носители» информации — находятся в исследуемом объекте, однако сигнал регистрируется в другом месте, соответственно, с задержкой на время транспорта молекул от объекта к месту регистрации. Расстояние между объектом исследования и местом регистрации сигнала может быть от нескольких миллиметров до нескольких метров, если время транспорта не превышает время спиновой релаксации, которая определяет время жизни закодированной информации. Очевидное преимущество такого подхода — возможность оптимизировать условия регистрации сигнала независимо от свойств и размеров изучаемого объекта. Предварительные исследования с использованием принципов удаленной регистрации сигнала успешно продемонстрировали повышение чувствительности и пространственного разрешения для гиперполяризованного $^{129}\text{Xe}^*$ в модельных объектах и пористых реальных материалах.^{96, 97} Принципы удаленной регистрации сигнала применены и для МРТ-исследований транспорта в модельных микрореакторах.^{98, 99} Это позволило

детально исследовать роль процессов течения, диффузии, перемешивания и выявить застойные области.⁹⁹

Транспорт твердых гранулированных материалов используют во многих технологических процессах, включая псевдооживленные и кипящие зернистые слои, гранулирование, сушку, пневмотранспорт и т.п. Магнитно-резонансную томографию достаточно широко применяют для изучения таких процессов. Однако все МРТ-исследования транспорта твердых материалов основаны на регистрации сигнала ЯМР жидкой фазы, поэтому необходимы твердые частицы, содержащие жидкость. Для этой цели часто используют зерна растений (мака, горчицы) с высоким содержанием масла и влаги, фармацевтические гранулы с жидкой сердцевинной, насыщенные жидкостью пористые гранулы.^{4, 6, 100, 101}

Авторами работы¹⁰² получены трехмерные изображения слоя зерен, псевдооживленного потоком воздуха, на которых отчетливо видны области (в виде вертикальных столбов) пониженной плотности распределения частиц над каждым из отверстий газораспределительной пластины. Интересно, что эти области наблюдаются при скорости газа ниже минимальной скорости оживления слоя ($U < U_{mf}$). При $U > U_{mf}$ они сливаются в единую область пониженной плотности в верхней части слоя. На изображениях также хорошо прослеживаются застойные зоны между соседними отверстиями. Перемешивание частиц в кипящем слое изучено с использованием двух типов частиц — дающих и не дающих сигналов ЯМР.¹⁰³ Различные режимы псевдооживления исследованы путем регистрации аксиальных профилей плотности распределения частиц, распределения по скоростям движения и эффективного коэффициента дисперсии.¹⁰⁴ В несколько более сложных МРТ-экспериментах можно различить вклады в коэффициент дисперсии от когерентного (различия в скоростях частиц) и некогерентного (модуляция скорости в результате столкновений) движений частиц.¹⁰⁵ В частности, для поперечного транспорта коэффициенты дисперсии с учетом и без учета когерентного вклада отличаются в 3–4 раза, а для аксиального транспорта это отличие существенно меньше. Комбинируя МРТ-последовательности и методики кодирования скорости, можно получать локальную информацию о скорости движения частиц, усредненной по времени и по элементу МРТ-изображения.^{102, 105} Карты распределения скорости отражают движение частиц вверх в центральной части слоя и оседание в пристеночной области с гораздо более низкой скоростью. С помощью МРТ можно исследовать и транспорт газа, используемого для оживления зернистого слоя. С применением гиперполяризованного ксенона^{106, 107} был изучен газообмен между разными фазами (пузырьками газа и эмульсией) и получены распределения скоростей движения газа при разных его расходах.

Магнитно-резонансную томографию применяют также для исследований оживления зернистого слоя в вибрирующих контейнерах.^{108–111} Кроме того, исследованы транспорт частиц в течении Куэтта^{112, 113} и в горизонтальных вращающихся цилиндрах,^{114–117} а также фильтрация частиц Al_2O_3 , содержащих вазелиновое масло, через засыпку из шариков, которая моделирует каталитический реактор.^{85, 118, 119}

Недостатком рассмотренных выше приложений МРТ к изучению транспорта твердых материалов является необходимость регистрации сигнала жидкой фазы. Это существенно ограничивает тип используемых материалов и круг процессов, которые могут быть исследованы этим методом. До последнего времени возможность регистрации сигнала ЯМР твердой фазы в таких исследованиях фактически не рассматривалась. Успешная реализация многоядерной МРТ позволила нам впервые изучить движение твердых материалов при непосредственной регистрации сигнала ЯМР твердой фазы. Метод МРТ применен нами³⁰ для визуализации вращения цилиндра, заполненного порошком оксида алюминия.

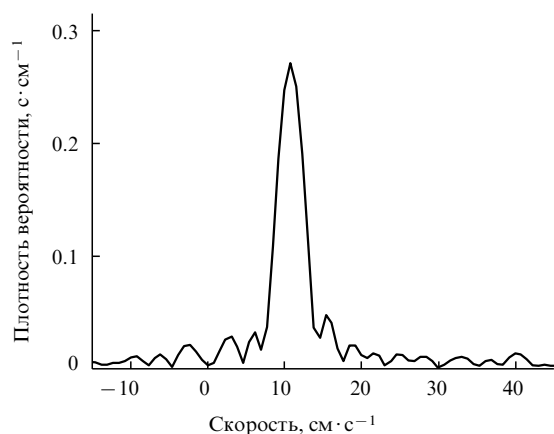


Рис. 2. Распределение по скоростям движения частиц мелкозернистого Al_2O_3 в вертикальной трубке, полученное путем регистрации сигнала ЯМР ^{27}Al .

Путем регистрации сигнала ЯМР ^{27}Al получены пространственные карты двух компонент скорости в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра. Результаты хорошо согласуются с данными расчета с использованием известных величин — скорости вращения и диаметра образца. Получены также propagatory движения мелкозернистого оксида алюминия при движении под действием силы тяжести (рис. 2).

Дальнейшее развитие приложений метода МРТ в значительной степени сдерживается достижимой чувствительностью. Это относится и к МРТ твердых материалов, особенно при регистрации сигналов ядер с низким содержанием магнитного изотопа или низким гиромагнитным отношением. Несмотря на успешную реализацию ряда экспериментов по МРТ твердых материалов, для дальнейшего движения вперед необходимо увеличение отношения сигнал/шум. Поэтому значительные усилия были направлены нами на рассмотрение различных возможностей повышения чувствительности при регистрации сигналов ЯМР ^{27}Al и других ядер. Один из подходов в случае квадрупольного ядра с полужелтым спином основан на увеличении разности заселенностей уровней центрального перехода путем инверсии боковых полос спектра за счет адиабатической развертки частоты РЧ-поля.¹²⁰ Это позволило увеличить интенсивность сигнала ЯМР ^{27}Al вдвое при регистрации МРТ-изображения стеклянной трубки с толщиной стенки 1,5 мм.³⁰ Использование более узкой спектральной полосы при регистрации сигнала^{19, 121} привело к дальнейшему увеличению отношения сигнал/шум в 3,5 раза. В настоящее время нами реализуется иной подход, основанный на разработке и создании более высокочувствительных РЧ-датчиков резонаторного типа.

Помимо транспорта твердых материалов, многоядерная МРТ может быть полезна при исследовании транспорта различных растворенных веществ. В методическом плане это снимает перечисленные выше проблемы регистрации сигналов ядер твердой фазы, поскольку быстрые движения молекул в растворе усредняют анизотропные взаимодействия ядерных спинов и приводят к сужению линий ЯМР на несколько порядков. В результате для многоядерной МРТ растворенных веществ в полной мере применим весь арсенал жидкофазных МРТ-методик.

Интерес к изучению процессов транспорта растворенных веществ проявляют как исследователи во многих областях науки, так и специалисты-технологи. Например, первостепенное значение имеет транспорт солей в пористых строительных материалах. В последнее время появились работы, в

которых многоядерная МРТ применена для исследования таких процессов.^{122, 123} Получение функциональных пористых материалов часто основано на импрегнировании пористой матрицы различными веществами. Например, путем введения различных солей в поры оксида алюминия, силикагеля или иной пористой матрицы получают эффективные сорбенты.¹²⁴ Комбинируя МРТ растворенных веществ и МРТ твердой фазы, в перспективе можно будет охарактеризовать как процессы транспорта растворенных веществ на стадии пропитки и сушки, так и конечное распределение вводимого в пористую матрицу компонента в твердой фазе после полного удаления растворителя.^{29, 125, 126}

Транспорт растворенных веществ крайне важен и при создании нанесенных катализаторов путем пропитки пористого носителя соответствующими растворами. Скорость диффузионного транспорта веществ в глубь пористой подложки существенно зависит от характера взаимодействия этих веществ с подложкой, наличия модифицирующих добавок в растворе, pH среды и других факторов. В некоторых случаях она может быть крайне низкой, при этом не будет получено равномерного распределения активного компонента по подложке. Иногда необходимо именно неравномерное распределение типа «яичная скорлупа», «яичный белок» и т.п. В более ранних работах нами обнаружено, что гексахлорид платины (PtCl_6^{2-}), нанесенный на развитую поверхность оксида алюминия, способен увеличивать времена ядерной спиновой релаксации протонов жидкостей, заполняющих поровое пространство подложки.^{127, 128} Это позволило получить МРТ-изображения, отражающие макрораспределение платины в гранулах, путем регистрации сигналов жидкости (циклогексана, воды) в порах гранулы. Аналогичные эксперименты были выполнены и для тетрахлорида палладия (PdCl_4^{2-}). Более того, неразрушающий характер метода МРТ позволил впервые проследить динамику перераспределения адсорбированного гексахлорида платины в режиме реального времени на одной грануле в ходе конкурентной адсорбции из раствора совместно со щавелевой кислотой.^{127, 128} В отличие от PtCl_6^{2-} и PdCl_4^{2-} парамагнитные адсорбаты приводят к сокращению времен спиновой релаксации контактирующих с ними жидкостей. Это позволило применить метод МРТ для исследования процесса одновременной адсорбции двух активных компонентов разного типа (например, PtCl_6^{2-} и Cu^{2+}) при совместном нанесении на гранулу оксида алюминия.^{118, 129}

В дальнейшем были проведены исследования, имеющие важное практическое значение. В качестве объекта для развития соответствующих методик были выбраны (Ni/Co)Мо-катализаторы гидрообессеривания, нанесенные на оксид алюминия. При приготовлении таких катализаторов часто добавляют другие компоненты — сопромоторы и модификаторы (например, фосфаты и цитраты). Поэтому на первом этапе исследован процесс транспорта фосфата в грануле из оксида алюминия при помещении последней в водный раствор H_3PO_4 . Регистрация МРТ-изображений по сигналу ЯМР ^{31}P позволила выполнить динамическую визуализацию транспорта фосфата в грануле в процессе пропитки.^{125, 126} С целью подтверждения достоверности развитого метода были зарегистрированы карты пространственного распределения фосфата в твердой фазе после остановок процесса пропитки на различных этапах и после сушки гранул. Это стало возможным благодаря развитию многоядерной МРТ твердых материалов, рассмотренной выше (см. раздел II). В результате была продемонстрирована корреляция полученного распределения фосфата в сухой грануле с его распределением в жидкой фазе в ходе пропитки. Кроме того, при использовании исходно сухой гранулы в сочетании с попеременной регистрацией изображения по сигналам ядер ^{31}P (фосфат) и ^1H (вода) установлено быстрое капиллярное

впитывание воды из раствора гранулой при значительно более медленном проникновении фосфата в глубь гранулы за счет значительного взаимодействия фосфата с поверхностью пор оксида алюминия.

На следующем этапе детально исследован транспорт кобальта при пропитке гранулы оксида алюминия водным раствором соли кобальта. Исследование динамики процесса выполнено с помощью регистрации МРТ-изображений по сигналу ЯМР ^1H воды, поскольку парамагнитные ионы кобальта (Co^{2+}) существенно влияют на интенсивность сигнала ЯМР воды. Показано, что добавление в пропиточный раствор лимонной кислоты оказывает заметное действие на процесс пропитки: происходят понижение концентрации кобальта на периферии гранулы в результате более сильного взаимодействия лимонной кислоты с поверхностью пор и вытеснение кобальта в глубь гранулы (рис. 3). Детально исследовано влияние условий пропитки на характер транспорта кобальта и на его конечное распределение по грануле носителя. Так, при проведении пропитки при высоких и низких значениях pH (8 и 1 соответственно) пропиточного раствора для гранулы диаметром 3.5 мм процесс перераспределения кобальта завершается за ~ 2 ч. При этом при pH 1 конечное распределение имеет характер «яичный желток», а при pH 8 кобальт равномерно распределен по грануле, несмотря на присутствие цитрата. В то же время при промежуточных значениях pH (например, 5) процесс пропитки длится > 15 ч. Изображения, полученные методом МРТ при изучении транспорта ионов Co^{2+} , с помощью калибровочных кривых были пересчитаны в концентрационные профили, т.е. продемонстрирована возможность получения количественной информации о процессах транспорта при приготовлении нанесенных катализаторов.

На следующей стадии исследования был изучен транспорт молибдена ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Гранулы пропитывали водным раствором гептамолибдата аммония. Обнаружено, что парамагнитные ионы молибдена (Mo^{6+}) заметно увеличивают времена спиновой релаксации воды в порах гранулы. Этот эффект аналогичен эффекту, использованному ранее при исследовании пропитки гранул носителя водным раствором H_2PtCl_6 или H_2PdCl_4 (см. выше). На основании выполненных исследований разработаны подходы, позволяющие селек-

тивно визуализировать области гранулы, содержащие (либо не содержащие) Mo^{6+} , и методика, позволяющая наблюдать динамику транспорта молибдена в грануле в ходе пропитки. Однако, чтобы полностью охарактеризовать такие многокомпонентные системы, необходимо использовать МРТ в сочетании с другими физико-химическими методами. Например, для установления природы ионных комплексов металлов могут быть использованы методы оптической спектроскопии с пространственным разрешением.^{126, 130}

В рамках описанных исследований впервые реализованы эксперименты, в которых транспорт диамагнитного предшественника активного компонента в грануле носителя в процессе приготовления нанесенных катализаторов пропиточным методом зарегистрирован непосредственно по сигналу ЯМР атома металла. Это продемонстрировано¹²⁵ на примере приготовления катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с регистрацией динамики процесса по сигналу ЯМР ^{195}Pt . Разработанные в работе подходы применены для исследования приготовления нанесенных катализаторов и на других носителях, например для исследования распределения активного компонента в различных образцах блочных сотовых носителей как после прокаливания, так и в свежепропитанных образцах.¹³¹ Для получения пространственного распределения активного компонента использована методика получения T_1 -взвешенных изображений. Таким образом, в описанных исследованиях впервые развиты подходы к применению метода МРТ для неразрушающего контроля за процессом приготовления нанесенных катализаторов путем динамической визуализации распределения активного компонента и веществ, промоторующих каталитическую активность.

IV. Магнитно-резонансная томография химических реакций

1. Гомогенные реакции

В гомогенных условиях в жидкой фазе сама реакция или связанные с ней процессы массопереноса могут создавать неоднородные пространственные распределения реагентов, продуктов, интермедиатов, температуры и других важных параметров. В таких ситуациях МРТ вполне может дать полезную информацию о процессах, происходящих в системе. Примером служит использование МРТ для изучения реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ) — катализируемого ионами металлов окисления органического субстрата бромат-анионом.¹³² В этой области был выполнен ряд интересных МРТ-исследований^{133, 134} (см. обзор⁷), после чего наступила пауза. Однако в последние три–четыре года наблюдается возрождение интереса к таким исследованиям. Так, в работе¹³⁵ изучена реакция, альтернативная классической реакции БЖ, а именно некаталитическая реакция циклогексан-1,4-дион + бромат + кислота. Однако поскольку контраст МРТ-изображений при изучении реакции БЖ во всех предшествующих работах был построен на периодическом изменении степени окисления иона металла (катализатора), то в данном случае в реакционную систему добавляли ионы марганца, но уже в качестве пассивного индикатора протекающих процессов. Это позволило исследовать возникновение и эволюцию волновых структур в данной системе. Регистрация спектров ЯМР в ходе реакции позволила определить концентрации реагентов, продуктов и промежуточных частиц в разные моменты времени и таким образом частично подтвердить предложенный ранее механизм реакции. В более поздней работе¹³⁶ были получены пространственные карты концентрации ионов Mn(II) и Mn(III) непосредственно в ходе реакции БЖ.

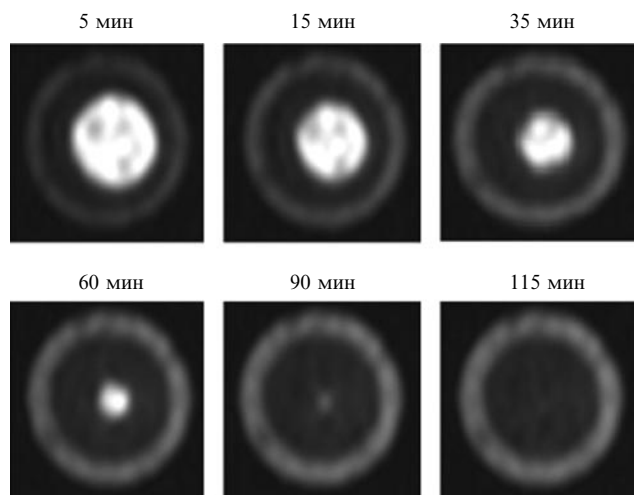


Рис. 3. Двумерные ^1H МРТ-изображения, отражающие динамику транспорта ионов Co^{2+} в гранулу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе ее пропитки раствором $0.2\text{ M Co(NO}_3)_2$ и 0.4 M лимонной кислоты при pH 1. Изображения получены по сигналу ЯМР ^1H ; темное кольцо соответствует части гранулы с максимальным содержанием ионов Co^{2+} ; пространственное разрешение (139×231) μm^2 .

Реакция БЖ является гомогенной, однако ее поведение можно существенно изменить, если проводить в тонких капиллярах или в инертной пористой среде. Особенности поведения системы БЖ в засыпках из стеклянных шариков или кварцевого песка были исследованы в работах^{88, 137, 138}. В частности, показано, что для засыпки из стеклянных шариков диаметром 0.5 мм скорость концентрационной волны уменьшается в ~ 2.5 раза при пересечении границы между объемной жидкостью и зернистым слоем, заполненным жидкостью. Скорость волны пропорциональна корню квадратному из коэффициента диффузии автокатализатора.¹³² Известно, что коэффициент диффузии в пористой среде уменьшается в ε/T раз (ε — пористость среды, T — извилистость порового пространства) по сравнению с коэффициентом диффузии в объеме жидкости.¹³⁹ Оценки показали, что изменение скорости фронта концентрационной волны при пересечении границы раздела указанных фаз в первую очередь связано с этим фактором.

Скорость распространения фронта концентрационной волны уменьшается с увеличением его кривизны.^{140, 141} При достижении критической кривизны формальная скорость становится отрицательной, что приводит к исчезновению волновой активности среды. Локальная (на размерах индивидуальных пор) кривизна фронта волны определяется размером пор в зернистом слое. Поэтому, изменяя размер зерен засыпки, можно влиять на распространение концентрационных фронтов. В частности, при фиксированных концентрациях ключевых реагентов существует критический размер пор, ниже которого волновой активности не наблюдается. Кроме того, скорость распространения волны зависит и от концентрации бромат-аниона.¹³² Выполненные исследования действительно продемонстрировали, что каждый зернистый слой характеризуется определенным интервалом концентраций, для которого возможно наблюдение волновой активности. Для пористых материалов с мелкими порами, таких как оксид алюминия, волновой активности вовсе не отмечено.

Значительное внимание уделяется особенностям взаимодействия нелинейной химической реакции с процессами транспорта в открытых системах. В частности, очень интересные эффекты наблюдаются при фильтрации реакционной среды БЖ через инертные зернистые слои. Показано, что скорость нисходящей волны (т.е. волны, движущейся в том же направлении, что и поток) в пористой среде значительно превышает сумму скоростей потока и волны в неподвижной среде, а восходящая волна может оставаться неподвижной в лабораторной системе отсчета в широком диапазоне скоростей потока.^{137, 142, 143} Авторами работы¹⁴⁴ выполнено исследование пространственно-разрешенных осцилляций концентрации во времени при прокачивании реакционной среды БЖ через засыпку из стеклянных шариков. Для создания постоянных граничных условий на входе в слой реакционную среду подавали из реактора постоянного перемешивания. Показано, что после начального переходного периода в системе в течение продолжительного времени наблюдаются стационарные волновые структуры. Очевидно, что регистрация трехмерных волновых структур оптическими методами в непрозрачной системе невозможна.

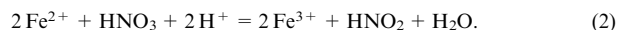
Ввиду значительной сложности исследования детального механизма реакции БЖ причины необычного поведения волновых фронтов в зернистом слое при наличии потока реагента остаются невыясненными.

Распространение концентрационных волн наблюдается и в различных неколебательных автокаталитических реакциях, которые часто имеют значительно более простой механизм по сравнению с реакцией БЖ. Поэтому нами выполнен ряд исследований таких реакций с целью выявления общих закономерностей взаимодействия процессов транспорта с нели-

нейной реакцией. Для экспериментов в реакторе с неподвижным зернистым слоем были выбраны две автокаталитические системы, подходящие для исследования методом МРТ: окисление этилендиаминтетраацетатного (EDTA) комплекса Co^{2+} пероксидом водорода¹⁴⁵ (автокатализатор — ионы OH^-)

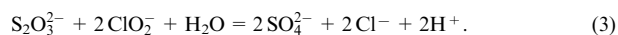


и окисление Fe^{2+} азотной кислотой (автокатализатор — ионы NO_2^-)



Преимуществом этих систем по сравнению с системой БЖ помимо упомянутых выше является также хороший контроль инициирования химических волн. Изменение парамагнитных свойств ионов металлов в ходе представленных превращений позволяет легко получать T_1 -контраст на МРТ-изображениях. Для реакции (1) была получена качественная картина распространения фронта химической волны. При проведении экспериментов с использованием реакции (2) удалось измерить количественную зависимость скорости распространения волны от скорости прокачки реагентов через неподвижный зернистый слой. В результате продемонстрировано, что скорость волны линейно зависит от скорости прокачки реагентов, но тангенс угла наклона зависимости отличается от единицы, т.е. скорость волны в движущейся среде не является простой суммой скорости волны в неподвижной среде и скорости потока. Для сравнения реакцию (2) проводили также в тонком капилляре. В последнем случае существует распределение по скоростям течения жидкости, однако зависимость скорости продвижения волны от средней скорости потока реагентов оказалась аналогичной той, что получена для реакции (2) в реакторе с неподвижным зернистым слоем. В ходе экспериментов установлено, что фронт волны может двигаться с самопроизвольным изменением скорости от медленной к быстрой и обратно. Причины такого необычного поведения, вероятно, связаны с экзотермическим характером химической реакции, а следовательно, с изменением плотности реакционного раствора.

В ходе этих экспериментов значительные усилия были направлены на развитие методик МРТ для изучения распространения химических волн в различных условиях. Так, распространение химических волн в полимерных средах представляет интерес как модель, которую можно использовать при изучении живой биологической ткани, где могут происходить различные специфические превращения. Для экспериментов в полимерных средах нами была выбрана реакция окисления тиосульфата хлорит-ионами



Эта реакция обладает волновой активностью при низких (< 0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$) концентрациях реагентов (автокатализаторами H^+). В качестве полимерной матрицы использовали изопропилакриламидный гель. В ходе экспериментов обнаружено изменение времен ядерной спиновой релаксации воды при изменении pH. Так, при прохождении химической волны в геле, пропитанном реакционным хлорит-тиосульфатным раствором, изменение pH составило 7 единиц, что привело к увеличению времени релаксации T_1 на ~ 200 мс. Это позволило получить pH-контрастные МРТ-изображения распространяющегося фронта волны в различные моменты времени.

Другим направлением методического развития стало создание методик пространственно-разрешенной ЯМР-термометрии для визуализации распространения химических волн. Поскольку реакция (3) экзотермическая, распространение концентрационного фронта в принципе можно наблюдать по изменению локальной температуры среды. Маг-

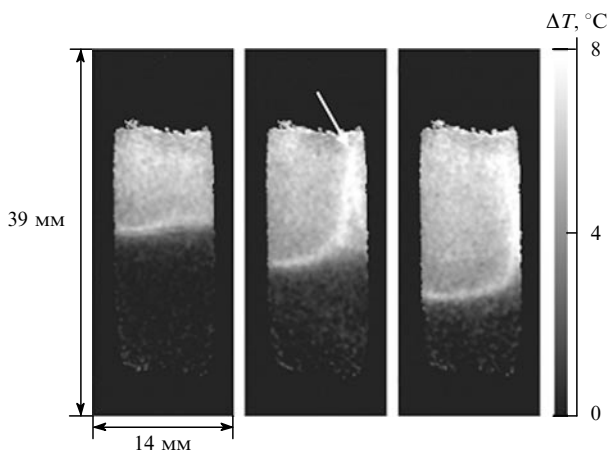


Рис. 4. Температурные карты, полученные в процессе распространения химической волны в хлорит-тиосульфатной системе. Показаны продольные сечения ячейки; изображения получены с интервалом 25 с; стрелкой отмечен возникающий конвективный поток.

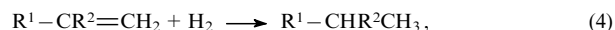
нитно-резонансную томографию достаточно широко применяют для измерения локальной температуры в различных образцах.⁷ Для систем с большим содержанием воды, включая и живые объекты, определения температуры часто основаны на практически линейной зависимости химического сдвига молекул воды от температуры в достаточно широком температурном диапазоне. Метод МРТ-термометрии впервые применен нами для измерения локальной температуры в процессе распространения концентрационной волны.¹⁴⁶ Реакцию проводили в вертикально расположенной стеклянной ячейке с внутренним диаметром 9 мм, а двумерные изображения слоя толщиной 2 мм регистрировали каждые три секунды для центральных продольных или поперечных сечений. В результате были получены температурные карты этой бесцветной реакции (рис. 4). По данным МРТ, повышение температуры раствора при прохождении фронта реакции составило $\sim 8^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с данными измерений термопарой, выполненными в отдельном эксперименте. Точность МРТ-измерений температуры в этих экспериментах была оценена в 1°C . После прохождения фронта температура раствора постепенно снижается до исходного уровня, что отражают полученные карты температуры. Они также демонстрируют наличие конвективных потоков в ячейке, возникающих в результате разогрева среды в области фронта реакции. Таким образом, развитые методики применимы для исследования влияния транспорта реагентов в полимерных средах и температуры на распространение химических волн.

2. Гетерогенные реакции

Применение МРТ для исследования функционирующих реакторов *in situ* — относительно молодая область, возникшая в XXI в.¹⁴⁷ Тем не менее за короткий срок получен значительный объем данных. Исследования, выполняемые в условиях протекания реакции, очень важны, поскольку взаимодействие процессов транспорта с реакциями и сопутствующими процессами (теплопереносом, фазовыми превращениями) может кардинальным образом изменить наблюдаемую картину.

В Международном томографическом центре в сотрудничестве с Институтом катализа СО РАН впервые реализованы МРТ-исследования гетерогенных каталитических реакций *in situ*, протекающих при повышенных температурах. В качестве модельных были выбраны реакции гетерогенного

гидрирования непредельных соединений (α -метилстирола, гептена, октена) на нанесенных металлических катализаторах ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$: $\text{R}^1 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$.

Для проведения реакции внутри ЯМР-магнита был создан ЯМР-совместимый реактор, позволяющий повышать температуру реакционной зоны до $\sim 100^\circ\text{C}$ за счет внешнего нагрева потоком горячего воздуха. Реакционная зона и рубашка для подачи горячего воздуха помещены в стеклянный вакуумированный сосуд Дьюара для предотвращения перегрева градиентных катушек прибора. В зоне реакции размещен катализатор, на который сверху по капилляру подается жидкий реагент, а также поток подогретого водорода, который при необходимости может быть дополнительно насыщен парами реагента.

В ранних работах^{28, 88, 148–150} исследовано пространственное распределение жидкой фазы в одиночной цилиндрической грануле катализатора 15% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ходе реакции гидрирования α -метилстирола (АМС). Время регистрации одного двумерного изображения на тот момент составляло ~ 260 с. Тем не менее первое прямое наблюдение за работой модельного трехфазного реактора методом МРТ выявило существование значительных градиентов концентраций жидкой фазы в зерне катализатора в условиях одновременного протекания процессов эндотермического испарения жидкого реагента и экзотермического гидрирования его паров.^{88, 149, 150} Можно предположить, что на границе между заполненной и сухой частями гранулы катализатора происходит быстрое испарение реагента, а гидрирование его пара эффективно протекает в сухой части гранулы.

Для исследования динамических процессов в реакторе, очевидно, было необходимо сократить время регистрации каждого МРТ-изображения, которое определяется в основном временем спиновой релаксации жидкой фазы. Поэтому последующие эксперименты проводили с гранулами катализатора 1 мас.% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащими 0.1 мас.% Mn .^{27, 28, 85, 151, 152} Это позволило регистрировать двумерные изображения за 34 с. В результате нам удалось наблюдать ряд интересных динамических процессов, таких как перераспределение жидкой фазы в грануле при «зажигании» зерна катализатора. Примечательно, что в ряде экспериментов «зажигание» начиналось при практически полностью смоченном зерне и приводило к осушению зерна более чем на половину. По всей вероятности, оптимальные условия для начала процесса обеспечиваются в приповерхностной области внутри зерна, поскольку температура непосредственно на поверхности ниже в результате постоянного теплосъема потоком газообразных реагентов, а к внутренним областям гранулы диффузионный транспорт по заполненным жидкостью порам затруднен. В результате процесс «зажигания» начинается в зерне на некотором расстоянии от поверхности, а приповерхностные и внутренние области зерна остаются заполненными жидкостью гораздо дольше. По мере испарения жидкого реагента внутренняя смоченная область зерна сжимается, вследствие этого транспорт водорода к зоне испарения — реакции начинает замедляться. В некоторый момент процесс ингибирования становится доминирующим, температура зерна падает, и начинается новый цикл заполнения зерна жидкостью. На основании полученных результатов можно выдвинуть гипотезу о том, что область эффективного протекания процесса гидрирования находится под поверхностью зерна, где обеспечивается оптимальный баланс между температурой гранулы и диффузионным подводом водорода через поровое пространство.

При проведении более продолжительных по времени экспериментов удалось наблюдать множественные «вспышки» зерна, приводящие к квазипериодическим осцилляциям в нем содержания жидкости и возвратно-поступательному движению фронта жидкости. Такие осцилляции наблюдались при заполнении зерна жидкостью более чем на половину и сопровождалось изменениями содержания жидкости в зерне и его температуры, значительными градиентами жидкой фазы по радиусу зерна и движением фронта жидкости в радиальном направлении. Природа данных колебаний связана с взаимным влиянием нескольких процессов, таких как теплоперенос, массоперенос, фазовые превращения и сама химическая реакция. Это подтверждается и результатами математического моделирования.¹⁵³

Другой тип поведения наблюдался при исходном заполнении зерна жидкостью менее чем на половину. В этом случае движение фронта концентрационной волны жидкости происходило поршнеобразно вдоль оси цилиндрического зерна. Наибольшее содержание жидкости в этом случае наблюдалось в верхней части гранулы, куда и подавался жидкий реагент. Размер этой области и ее границы постоянно пульсировали. Остальная часть гранулы была заполнена парогазовой смесью и не содержала жидкости. Испарение АМС и реакция в газовой фазе приводили к осцилляциям температуры, которые регистрировались в нижней сухой части гранулы расположенной там термпарой. В процессе колебаний момент наибольшего (наименьшего) содержания жидкости в зерне и момент наименьшей (наибольшей) температуры не совпадали. Кроме того, количества жидкости в верхней и нижней частях зерна менялись в противофазе. Эти наблюдения говорят о наличии обратной связи с запаздыванием между температурой зерна и количеством жидкости в порах.

Наличие пульсирующего движения фронта жидкости в зерне катализатора свидетельствует о том, что при определенных условиях стационарный режим протекания реакции может стать неустойчивым вследствие ее экзотермического характера. Последующие эксперименты показали значительную чувствительность осциллирующего режима к внешним условиям. В частности, было установлено, что существование колебаний, их периодичность и регулярность зависят от активности катализатора, расхода жидкого АМС и температуры подаваемого газа.

Эксперименты с одиночными зёрнами позволяют изучать динамические процессы, протекающие на характерных размерах порядка размера одного зерна. Для исследования процессов на больших масштабах, а также для изучения взаимодействия и коллективного поведения зерен ряд экспериментов выполняли с кластерами из небольшого числа сферических зерен катализатора диаметром 4.2 мм, уложенных в приблизительно регулярную упаковку с 3–4 зёрнами в каждом горизонтальном слое. Были получены двумерные МРТ-изображения горизонтальных сечений упаковки зерен. Эти эксперименты выявили возможность «зажигания» отдельных зерен в слое. Такие зёрна могут работать как микро-реакторы, оставаясь сухими после «зажигания» благодаря эффективному протеканию реакции, несмотря на то что они находятся в контакте с зёрнами, заполненными жидкостью. Кроме того, было продемонстрировано взаимное влияние соседних зерен в слое. В частности, показано, что сухие зёрна могут подпитываться жидкостью за счет соседних смоченных зерен.

На практике используют слои, состоящие из огромного числа зерен катализатора. При этом эффективность работы каталитического реактора существенно зависит от распределения жидкой фазы в зернистом слое. Весьма вероятно, что возникновение горячих пятен в слое также связано с характером распределения жидкой фазы. Поэтому получение карт распределения жидкой фазы в каталитическом реакторе для

различных режимов его работы представляется весьма важным. В конечном счете такие исследования позволят найти механизмы, ответственные за развитие критических явлений как на микро-, так и на макроуровне. Нами выполнен ряд исследований распределения жидкой фазы в зернистом слое из сферических зерен катализатора диаметром 1 либо 2–3 мм непосредственно в ходе гидрирования. Установлено, в частности, что распределение жидкой фазы в слое катализатора существенно зависит от условий запуска реактора. Так, совершенно разные пространственные распределения жидкой фазы наблюдаются при подаче жидкого реагента на сухой или на первоначально насыщенный жидкостью слой.

В результате дальнейших исследований нам удалось отказаться от необходимости импрегнирования гранул катализатора парамагнитными ионами для снижения времени регистрации изображения. Были разработаны методики получения трехмерных изображений всего слоя катализатора с субмиллиметровым пространственным разрешением за 20–30 с, а также набора из пяти двумерных сечений за 2–3 с каждое. Это, в свою очередь, позволило детально исследовать динамику перераспределения жидкой фазы в регулярных слоях из сферических зерен катализатора. Полученные результаты еще раз подтвердили существование частично смоченных зерен катализатора на протяжении значительных промежутков времени, подпитывание сухих или частично смоченных зерен за счет соседних гранул и пульсирующее движение фронта жидкости в частично смоченных зёрнах (рис. 5). Очевидно, наблюдение подобных эффектов, невозможное в «холодном» реакторе (в отсутствие реакции), является проявлением нелинейного взаимовлияния протекающих в реакторе процессов тепло- и массопереноса, фазовых превращений и химической реакции. В отсутствие реакции за счет капиллярного впитывания жидкости в пористых гранулах обеспечивается ее приблизительно равномерное распределение. Разработанные подходы позволяют также получать отдельные изображения как жидкой фазы внутри пористых гранул, так и жидкости, заполняющей межгранульное пространство. Экспериментально установлено, что транспорт жидкой фазы осуществляется в основном за

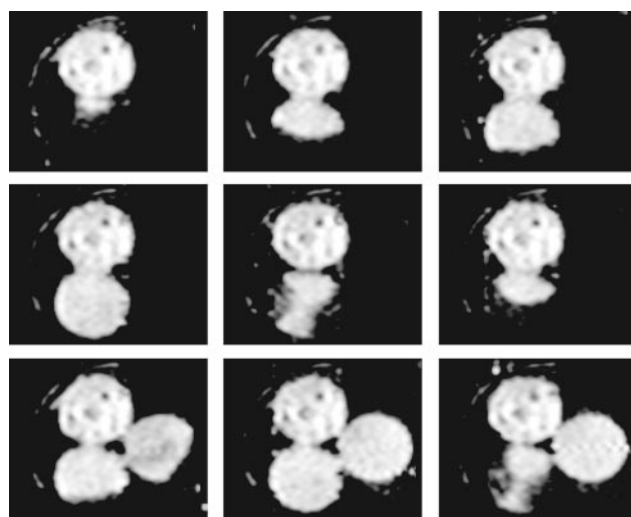


Рис. 5. Распределение жидкой фазы в регулярном слое катализатора (1% Pd/ γ -Al₂O₃, диаметр зерен 4.2 мм) непосредственно в ходе гидрирования октена.

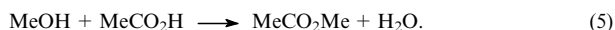
Изображения получены за 3 с каждое с интервалом в 0.5–3.5 мин и демонстрируют нестационарный режим реактора; более светлые тона соответствуют большему локальному содержанию жидкой фазы.

счет пленочного течения по поверхности зерен катализатора, также показано возможное нарушение локального равновесия фаз в экзотермической реакции, что создает условия для ухода реактора из устойчивого режима работы.¹⁵⁴

Изображения, полученные в описанных выше экспериментах, отражают распределение всей жидкости (и реагента, и продукта). Однако ЯМР является прежде всего мощным спектроскопическим методом. Многие существующие приложения основаны на комбинировании методик спектроскопии ЯМР и томографии, с помощью которых можно получать либо пространственно локализованные спектры ЯМР, т.е. отражающие локальный химический состав, либо томографические изображения — пространственное распределение выбранного вещества. Такие данные необходимы для того, чтобы охарактеризовать работу реактора, поскольку позволяют получать пространственно-разрешенную информацию о степени конверсии исходных веществ. Вне всякого сомнения, совершенствование комбинированных ЯМР/МРТ-методик для нужд химической технологии станет одним из главных направлений дальнейшего развития этой области.

В отличие от спектров ЯМР высокого разрешения объемных растворов, в которых ширина линий часто бывает <1 Гц, спектры ЯМР жидкостей, заполняющих поры, обычно характеризуются значительно более широкими линиями. Тем не менее в спектрах ЯМР с пространственным разрешением $2 \times 0.5 \times 0.12 \text{ мм}^3$ для смеси АМС и кумола, заполняющей поры гранулы из оксида алюминия, снятых при комнатной температуре, ширина линий ^1H не столь велика, и можно провести по крайней мере полуколичественный анализ состава смеси.¹⁴⁹ Последующие эксперименты были выполнены для работающего реактора со слоем зерен катализатора диаметром 1 мм.¹⁵¹ В трехмерных экспериментах (одна спектральная и две пространственные координаты) получены спектры ЯМР для каждого элемента двумерного пространственного изображения. При сравнении полученных спектров со спектрами, зарегистрированными для чистых АМС и кумола, определены соотношения реагента и продукта в различных частях зернистого слоя непосредственно в ходе реакции. В верхней части, куда подается жидкий реагент, спектр ЯМР соответствует практически чистому АМС; в нижней части наблюдается практически чистый продукт (кумол), а в середине слоя — смесь реагента и продукта. Их соотношение постепенно меняется по высоте слоя. Кроме того, установлено варьирование степени конверсии и в радиальном направлении.

Методом МРТ исследован ряд других каталитических реакций (жидкость — твердое тело и газ — жидкость — твердое тело). Один из примеров — реакция этерификации метанола и уксусной кислоты в метилацетат и воду в реакторе с зернистым слоем из мелких гранул кислотной формы ионообменной смолы¹⁵⁵



Комбинируя спектроскопический и МРТ-методы, авторы смогли получить пространственную картину степени конверсии в реакторе. Установлены увеличение концентрации продукта по длине реактора и уменьшение конверсии с увеличением скорости потока, вариации конверсии, достигавшие ~20% в радиальном направлении. Все эксперименты выполнены в стационарных условиях, поскольку время накопления сигнала было значительным. Затем были выполнены исследования, направленные на выявление корреляций между степенью конверсии и транспортными характеристиками использованного реактора с зернистым слоем.^{68, 156} Так, график зависимости локальной конверсии от локальной скорости позволил установить хорошую корреляцию этих двух величин, несмотря на то что степень конверсии не является

локальной характеристикой. Подход, использованный авторами работ^{68, 155, 156}, основан на регистрации сигналов ЯМР ^1H групп ОН уксусной кислоты, метанола и воды, которые в результате быстрого протонного обмена сливаются в одну уширенную линию, ее положение в спектре зависит от относительных концентраций всех трех веществ. Применимость такого подхода ограничена определенным классом реакций. Более общий подход, основанный на использовании МРТ со спектроскопическим разрешением, успешно продемонстрирован¹⁵⁷ на примере каталитической реакции этерификации пропионовой кислоты и бутан-1-ола в бутилпропионат и воду с использованием фермента, иммобилизованного на одиночной грануле альгината кальция,



При использовании одной пространственной и одной спектроскопической координаты удалось проследить увеличение сигналов воды и бутилпропионата и уменьшение сигнала бутанола в грануле в ходе реакции.

С помощью многоядерной МРТ можно получать изображения по сигналу не только ядра ^1H , но и других магнитных ядер. В частности, для ядра ^{13}C характерен значительно более широкий диапазон химических сдвигов, чем для ядра ^1H , что в принципе позволяет получать значительно более точную количественную спектральную информацию даже при существенном уширении линий в спектре ЯМР. Однако из-за очень малого естественного содержания изотопа ^{13}C (всего 1.1%) качество изображений низкое и необходимо значительное время для их получения или требуется использование изотопно-меченных соединений. Тем не менее примеры таких исследований к настоящему времени известны. Исследовано конкурентное превращение 2-метилбут-2-ена в *трет*-амил-метилэфир и *трет*-амиловый спирт при 40°C, катализируемое гранулами ионообменной смолы (600–850 мкм), в реакторе диаметром 15 мм (см.¹⁵⁸)



Получены двумерные интегральные изображения реактора, для каждого элемента которых снят спектр ЯМР ^{13}C . Установлено, что конверсия 2-метилбут-2-ена в эфир и спирт постепенно увеличивается в аксиальном направлении, при этом селективность по отношению к эфиру сохраняется на уровне ~75–80%. И селективность, и конверсия флуктуируют в поперечном направлении, причем для фиксированной аксиальной координаты вариация конверсии составляет ~15%. Перенос равновесной намагниченности с ядер ^1H на ^{13}C был использован, чтобы частично компенсировать потерю чувствительности при работе с естественным содержанием ^{13}C , однако даже при этом умеренное пространственное разрешение ($2.5 \times 3.75 \text{ мм}$, без селекции слоя) было достигнуто при времени регистрации одного изображения 16 ч. Регистрация сигнала ^{13}C была использована и при исследовании гидрирования и изомеризации окт-1-ена.¹⁵⁹ Для регистрации спектров с пространственным разрешением 2.8 мм вдоль одной координаты, проинтегрированных по двум другим координатам, потребовалось более четверти часа.

Несмотря на значительные трудности МРТ газов и сложности при использовании высоких температур в датчике микротомографа, некоторые группы исследователей, создавая соответствующее оборудование, приступили к изучению высокотемпературных газофазных реакций. Так, для исследования методом МРТ процессов горения сконструирован датчик с водяным охлаждением и системой удаления продуктов горения.¹⁶⁰ В проведенных экспериментах сравнивали поведение газовых струй до и после зажигания метана.

Струю неподожженного газа удалось визуализировать при его истечении со скоростью до $2 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ из отверстия диаметром 1 мм. При наличии пламени сигнал ЯМР постепенно пропадает на расстоянии $\sim 3 \text{ мм}$ от отверстия. Время регистрации каждого изображения составило несколько часов.

Один из способов увеличения чувствительности в газо-фазных МРТ-экспериментах — использование гиперполяризованных газов (см. раздел III). Этот подход использован, в частности, для исследования некаталитического горения метана над поверхностью слоя гранул частично обезвоженного цеолита NaX.¹⁶¹ Снизу в слой вместе с воздухом подавали смесь гиперполяризованного $^{129}\text{Xe}^*$ и метана, а процесс исследовали с помощью регистрации спектров ЯМР ^{129}Xe без пространственного разрешения. Благодаря очень высокой чувствительности химического сдвига ядра ^{129}Xe к окружению авторам удалось увидеть разные области в ячейке, различающиеся по концентрации ксенона, составу смеси и температуре. Обмен между этими областями в ходе процесса горения исследован с помощью двумерной обменной спектроскопии ЯМР.

3. Гидрирование параводородом

Гиперполяризованные газы и жидкости можно получать в реакциях гидрирования. Молекулярный водород (H_2) представляет собой смесь двух спиновых изомеров: ортоводорода ($o\text{-H}_2$, суммарный ядерный спин $I = 1$) и параводорода ($p\text{-H}_2$, $I = 0$). Только ортоводород дает наблюдаемый сигнал ЯМР вследствие индуцированных РЧ-полем переходов между тремя спиновыми подуровнями. Времена спиновой релаксации сигнала ЯМР ^1H при нормальных условиях сравнительно малы ($T_1 = 3 \text{ мс}$, $T_2 = 0.4 \text{ мс}$). Однако при релаксационных процессах состояния разной мультиплетности не смешиваются, а время орто–пара-конверсии для водорода при нормальных условиях значительно — может достигать одного года. Все это позволяет рассматривать орто- и параводород как два разных газа, из которых один ($p\text{-H}_2$) обычно не участвует в ЯМР-экспериментах, так как имеет нулевой суммарный ядерный спин.

При комнатной температуре равновесное соотношение $o\text{-H}_2 : p\text{-H}_2$ близко к статистическому (3 : 1). При более низких температурах равновесие сдвигается в пользу $p\text{-H}_2$, и при температуре жидкого водорода равновесная смесь состоит практически исключительно из $p\text{-H}_2$. При 77 К равновесное соотношение составляет примерно 1 : 1. С учетом низкой скорости спонтанной орто–пара-конверсии для установления равновесия нормальный водород охлаждают над катализатором орто–пара-конверсии. В качестве последнего чаще всего используют парамагнитные вещества ($\text{FeO}(\text{OH})$, активированный уголь и т.п.). Преимущество малой скорости спонтанной конверсии состоит в том, что после установления равновесия при низкой температуре водород можно хранить длительное время при комнатной температуре, при этом значительного изменения соотношения $o\text{-H}_2 : p\text{-H}_2$ не происходит.

Особенность неравновесных смесей орто- и параводорода заключается в наличии совокупной корреляции ядерных спинов в ансамбле молекул. Чтобы эта корреляция проявилась в спектрах ЯМР, необходимо нарушить магнитную эквивалентность ядерных спинов двух атомов водорода. Очевидно, что это можно сделать, используя параводород в реакции гидрирования, в результате которой два атома водорода в продукте реакции оказываются в неэквивалентных положениях. Важным условием является парное присоединение двух атомов одной молекулы водорода к одной молекуле субстрата, что сохраняет исходную корреляцию ядерных спинов. При этом обеспечивается усиление сигнала ЯМР продукта реакции до $4 \cdot 10^4$ раз для спектрометра с

магнитным полем 7 Тл и еще большее усиление в слабых полях. Спектральное проявление поляризации, индуцированной параводородом, зависит от схемы проведения эксперимента. Если реакция гидрирования проводится непосредственно в датчике спектрометра ЯМР, то в спектре наблюдаются два мультиплета с антифазной структурой (эффект PASADENA — para-hydrogen and synthesis allows dramatically enhanced nuclear alignment). Если же реакция проводится в магнитном поле Земли с последующим переносом образца в датчик спектрометра, то имеет место интегральное усиление двух мультиплетов разного знака (ALTADENA — adiabatic longitudinal transport and dissociation engenders net alignment).^{162, 163}

В течение 15 лет гидрирование параводородом применяли главным образом при исследовании механизмов реакций гомогенного гидрирования комплексами переходных металлов (например, катализаторами Уилкинсона и Васка). С учетом механизма реакции предполагается образование дигидридного комплекса металла в качестве короткоживущего интермедиата. Использование в реакции гидрирования параводорода позволяет на несколько порядков усилить сигнал ЯМР и, таким образом, регистрировать спектры ЯМР ^1H промежуточных дигидридных комплексов.¹⁶⁴ Индуцированная параводородом поляризация наблюдалась в гомогенных процессах с участием различных комплексов Rh, Ir, Ru, Pt, Os. Использование параводорода в качестве спиновой метки позволило выполнить детальные исследования кинетики и механизма гомогенных реакций гидрирования с участием таких комплексов и в ряде случаев выявить образование новых промежуточных частиц.^{165–168} Перенос поляризации с протонов на другие ядра (^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F) дает возможность существенно увеличить объем получаемой спектральной информации.^{169–172}

Новый всплеск интереса к использованию параводорода для усиления сигнала ЯМР начался после выхода в свет публикации¹⁷³, в которой впервые гидрирование параводородом было использовано для усиления сигнала в МРТ. В этой работе после стадии гидрирования поляризацию переносили на ядра ^{13}C за счет варьирования внешнего магнитного поля. Затем раствор вводили в кровеносный сосуд лабораторного животного и регистрировали МРТ-изображение. При использовании этой методики и ее последующих модификаций^{169, 174} авторам удалось получить двумерное изображение кровеносной системы (ангиограмму) по сигналу ЯМР ^{13}C продукта реакции менее чем за 1 с при естественном содержании в образце изотопа ^{13}C .

Присутствие катализатора в растворе — недостаток использованного в работах^{169, 173, 174} подхода, который существенно ограничивает его применение при изучении живых организмов и не позволяет проводить такие исследования в медицинских целях. Помимо этого, данное обстоятельство сдерживает развитие и ряда технических приложений МРТ. Так, при создании систем с непрерывным потоком поляризованных флюидов (жидкостей или газов) для МРТ различных объектов с использованием процессов гомогенного гидрирования требуется большой расход дорогостоящего катализатора. В принципе катализатор может быть удален из раствора с помощью подходящего адсорбента,¹⁷⁵ однако время релаксации поляризации составляет несколько секунд и дополнительно сокращается при контакте продукта с пористым материалом.

До 2007 г. в литературе не было сообщений о наблюдениях поляризации, индуцированной параводородом в гетерогенных реакциях. Правда, авторы работы¹⁷⁶ наблюдали поляризацию при проведении гидрирования на коллоидных частицах $(\text{Pd})_x(\text{N}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4\text{Cl})_y$ в жидкости. Однако нельзя исключить, что в растворе одновременно присутствовал растворенный комплекс металла, который и обеспечивал

наблюдаемую поляризацию. Кроме того, в этой же работе приведено бытующее среди специалистов мнение, что в гетерогенных каталитических процессах гидрирования невозможна поляризация продукта при использовании параводорода. Действительно, промышленные катализаторы гидрирования часто представляют собой высокодисперсные частицы металла (Pt, Pd), нанесенные на пористый носитель (например Al_2O_3). Считается, что гидрирование на таких катализаторах включает стадию диссоциативной хемосорбции водорода на металлические частицы, миграцию атомов водорода по поверхности частиц и спилlover на поверхность подложки. В этих условиях вероятность того, что корреляция ядерных спинов исходной молекулы параводорода будет сохранена и что два атома водорода из одной молекулы H_2 окажутся в одной и той же молекуле продукта, исчезающе мала. Поэтому до последнего времени считалось, что наблюдение поляризации, индуцированной параводородом, возможно только в гомогенных каталитических процессах со всеми сопутствующими проблемами и недостатками.

В последние годы специалистами в области катализа предпринимаются огромные усилия «по наведению мостов» между гомогенными и гетерогенными каталитическими процессами.¹⁷⁷ Во многих случаях гомогенные катализаторы проявляют значительно более высокую активность и селективность, однако неоспоримым достоинством гетерогенных катализаторов является легкость их выделения из реакционной смеси. Последнее обстоятельство в настоящее время играет ключевую роль не только из-за ужесточения экологических требований к промышленным процессам, но также и потому, что постоянное усложнение структуры катализаторов ведет к их значительному удорожанию. В этой связи одной из набирающих силу тенденций в современном катализе является совмещение преимуществ гомогенного и гетерогенного катализа путем иммобилизации гомогенных катализаторов на подходящем пористом носителе.^{178, 179} К настоящему времени разработан целый ряд способов такой иммобилизации на основе образования водородных связей, ионных пар, ковалентного «пришивания» к органическому или неорганическому подложкам и т.п. Многие из них применены и для создания новых катализаторов гидрирования,^{180–185} характеризующихся высокой стабильностью, эффективностью и селективностью при гетерогенном гидрировании в мягких условиях. Важным обстоятельством является тот факт, что при иммобилизации комплексов металлов их химическая структура часто не претерпевает существенных изменений. Поэтому можно предположить, что и механизм реакции при иммобилизации не изменится. Однако получить прямые доказательства этого довольно сложно.

Поляризацию в гетерогенных процессах гидрирования параводородом впервые наблюдали авторы работы¹⁸⁶ (рис. 6). Для этого были использованы три катализатора: катализатор Уилкинсона (**1**), иммобилизованный на сополимере стирола и дивинилбензола (**1**/полимер), тот же катализатор, иммобилизованный на модифицированном силикагеле $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2 - \text{SiO}_2$ (**1**/SiO₂), и иммобилизованный тридентатный комплекс $\text{Rh}(\text{cod})(\text{sulfos}) - \text{SiO}_2$ (**2**/SiO₂; cod — циклоокта-1,5-диен; sulfos — $-\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$). В одной серии экспериментов гидрирование проводили в магнитном поле ЯМР-спектрометра. С этой целью ампулу с раствором субстрата (стирола) и катализатором (**1**/SiO₂ или **1**/полимер) помещали в датчик спектрометра и нагревали до 65–80°C. Оба катализатора эффективно гидрируют стирол до этилбензола, а при использовании обогащенного параводорода оба катализатора приводят к значительной поляризации ядерных спинов в продукте реакции и характерной антифазной структуре мультиплетов в спектре ЯМР (PASADENA, см. рис. 6, b). При

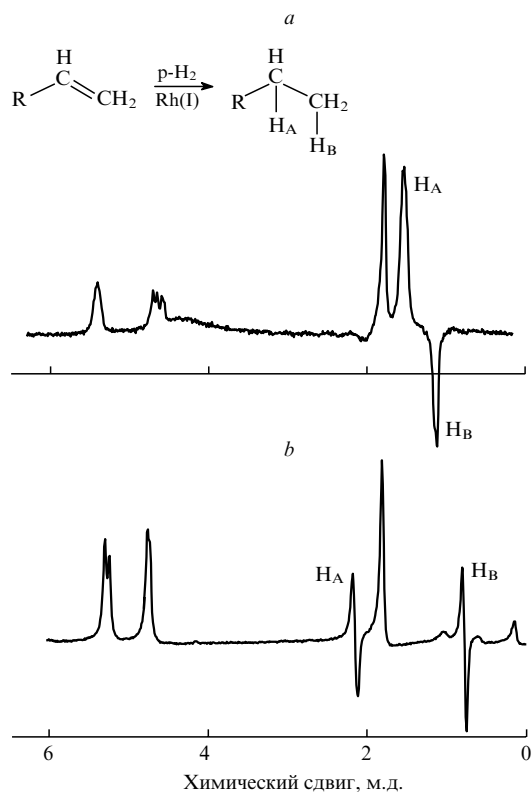


Рис. 6. Поляризация спинов в реакции гетерогенного гидрирования непредельных соединений, индуцированная параводородом. *a* — ALTADENA при гидрировании пропилена ($\text{R} = \text{Me}$) в слабом поле при 130°C, *b* — PASADENA при гидрировании стирола ($\text{R} = \text{Ph}$) в сильном поле при 60°C. В обоих случаях равновесные сигналы ЯМР продукта реакции пренебрежимо малы.

проведении реакции гидрирования вне магнита с последующим переносом образца в датчик спектрометра ЯМР в спектрах ЯМР продукта наблюдаются интегрально поляризованные мультиплеты противоположного знака (ALTADENA). В работе установлено также, что после удаления катализатора из раствора барботирование водородом не приводит к образованию продукта или возникновению поляризации. Эти результаты подтверждают, что поляризация при гидрировании параводородом была впервые зарегистрирована в гетерогенном процессе.

Помимо этого, гидрирование параводородом впервые применено¹⁸⁶ для получения поляризации ядерных спинов газа. Для этой цели использованы катализаторы на пористом носителе (**1**/SiO₂ или **2**/SiO₂). Для наблюдения эффекта PASADENA ампулу с сухим катализатором помещали в датчик спектрометра ЯМР и нагревали до 80°C. В ампулу по тонким капиллярам непрерывно поступала смесь пропилена и обогащенного параводорода. По спектрам ЯМР установлены поляризации ядерных спинов продукта реакции — пропана. Для наблюдения эффекта ALTADENA реакцию проводили вне магнита. С этой целью через медную трубку с катализатором, нагретую до 130°C, непрерывно продували смесь пропилена и обогащенного параводорода, которая затем поступала в датчик спектрометра ЯМР (см. рис. 6, a). Наблюдение поляризации при гидрировании газа является неопровержимым свидетельством того, что поляризация ядерных спинов может возникать не только в гомогенных, но и в гетерогенных процессах. Позднее поляризация при гидрировании пропилена параводородом была получена

и с применением комплекса $\text{RhCl}(\text{POMe}_3)_3$, иммобилизованного на силикагеле.

В ходе дальнейших исследований¹⁸⁷ возможность получения гиперполяризованного газа в реакции гетерогенного гидрирования была использована для регистрации МРТ-изображений модельных объектов. В качестве последних использовали ампулу ЯМР с крестообразной перегородкой или пучком капилляров внутри. Как и в предыдущих экспериментах,¹⁸⁶ гидрирование пропилена проводили в режиме непрерывного движения смеси газов через нагретый катализатор. Затем поляризованный продукт (пропан) по системе трубок поступал в модельный объект, МРТ-изображение которого регистрировали по сигналу ЯМР поляризованного газа. До последнего времени получение гиперполяризованных газов ограничивалось главным образом лазерной поляризацией благородных газов (см. раздел III). Таким образом, результаты работ^{186, 187} существенно расширяют ряд газов, для которых можно значительно повысить отношение сигнал/шум в МРТ-экспериментах путем создания поляризации ядерных спинов.

Представленные результаты имеют важное значение по нескольким причинам. Во-первых, наблюдение поляризации продукта при использовании параводорода является прямым свидетельством парного присоединения двух атомов водорода молекулы H_2 к одной молекуле субстрата. Таким образом, полученные результаты подтверждают то, что механизм реакции гидрирования комплексами металлов остается неизменным при их иммобилизации на подложку. Во-вторых, парное присоединение — необходимое, но не достаточное условие наблюдения поляризации. После образования дигидридного комплекса эквивалентность двух атомов водорода нарушается и корреляция их спинов начинает затухать за счет процессов спиновой релаксации.¹⁸⁸ При иммобилизации комплекса молекулярная подвижность значительно падает, и времена спиновой релаксации могут быть значительно короче по сравнению с временами спиновой релаксации комплексов в растворе. Наблюдение поляризации означает, что время жизни промежуточного дигида не может значительно превышать время его спиновой релаксации.

Получение чистых флюидов с поляризованными ядерными спинами открывает широкий спектр их новых возможных приложений, особенно связанных с регистрацией сигналов ЯМР в низких и сверхнизких магнитных полях,^{189, 190} где равновесные разности заселенностей спиновых подуровней энергии крайне малы. Особенно привлекательной представляется возможность создания непрерывных потоков поляризованных флюидов, продемонстрированная на примере гетерогенного гидрирования пропилена. Эффективность медико-биологических экспериментов с применением поляризации, индуцированной параводородом, можно повысить, используя твердые катализаторы. Кроме того, для многих исследований, основанных на использовании гомогенного гидрирования параводородом, характерна неопределенность продолжительности гидрирования, поскольку прекращение барботирования раствора параводородом не означает немедленного прекращения реакции. Это значительно осложняет интерпретацию результатов.^{170, 191} Получение чистых квантовых состояний имеет важное значение при использовании индуцированной параводородом поляризации в экспериментах, направленных на создание квантовых компьютеров.^{192, 193}

В свете исследований последних лет использование гидрирования параводородом имеет еще одно важное потенциальное применение в ЯМР. Многие современные эксперименты в ЯМР и МРТ построены на создании определенного возмущения спиновой системы, которое затем эволюционирует в течение некоторого времени. Вслед за периодом

эволюции происходит «считывание» нового состояния спиновой системы. На этом принципе основаны эксперименты по измерению коэффициентов диффузии и скоростей течения,^{139, 194} различные эксперименты двумерной спектроскопии ЯМР¹⁹⁵ и т.д. Если период эволюции существенно превышает времена спиновой релаксации, регистрация конечного состояния спиновой системы не дает полезной информации об исследуемых процессах. Поэтому до недавнего времени среди специалистов существовало убеждение, что максимальная длительность интервала эволюции сопоставима с временем спин-решеточной релаксации (T_1) спиновой системы. Однако недавно показано,^{196, 197} что, используя особые свойства синглетных спиновых состояний, можно преодолеть это ограничение. Действительно, для пар эквивалентных ядер со спином $1/2$ собственными состояниями гамильтониана являются состояния с определенным полным спином пары: синглетное ($I = 0$) и триплетное ($I = 1$), как это имеет место и для молекулы водорода (см. выше). Бесспиновое синглетное состояние не участвует в релаксационных процессах, проявляющихся в ЯМР, а время интерконверсии между состояниями с разным полным спином может превосходить времена спиновой релаксации на порядок и более.^{196, 197} Как и в рассмотренном выше случае с ЯМР параводорода, синглетное состояние пары ядер не участвует непосредственно в ЯМР-эксперименте. Поэтому для использования особых свойств синглетных состояний необходимо реализовать молекулярную систему, в которой магнитную эквивалентность пары ядер можно «включать» и «выключать» с помощью внешнего воздействия на спиновую систему. К настоящему времени предложены два способа такого переключения: физический перенос образца из слабого магнитного поля в сильное и обратно¹⁹⁷ или длительная РЧ-накачка спиновой системы в сильном поле спектрометра.¹⁹⁶ Например, для 2,3-дибромтиофена в DMCO-d_6 измеренное время жизни синглетного состояния (T_s) в слабом поле составило 104 с при $T_1 = 17$ с.¹⁹⁷ Для 2-хлоракрилонитрила в DMCO-d_6 при непрерывной РЧ-накачке в сильном поле получено значение $T_s = 141$ с при $T_1 = 7.8$ с.¹⁹⁶

Практические выходы этих исследований очень перспективны. Значительное увеличение времени жизни спиновой когерентности может быть полезно при изучении медленных процессов транспорта. Так, при использовании долгоживущих синглетных состояний в эксперименте по измерению коэффициента молекулярной диффузии (D) с помощью ЯМР ИГП при $T_s = 10 T_1$ при прочих равных условиях можно на порядок уменьшить нижний предел определения значений D , достигаемый этим методом. Пример применения такого подхода приведен в работе¹⁹⁸, авторы которой измеряли коэффициенты диффузии 2-хлоракрилонитрила в смеси DMCO-d_6 – D_2O в интервале температур от -46 до $+25^\circ\text{C}$. Использование долгоживущих спиновых состояний перспективно и при исследовании очень медленных динамических процессов, таких как химический обмен, конформационные превращения, рефолдинг белков и РНК и т.п. В работе¹⁹⁹ предложен метод обменной двумерной спектроскопии с использованием долгоживущих синглетных состояний. Были рассмотрены конформационные превращения моносахарида, в котором все атомы водорода, кроме двух, были замещены на дейтерий. Авторы показали, что время жизни синглетного состояния для этой пары протонов в 37 раз превышает значение T_1 ; в обменном эксперименте время смешивания, отведенное на изменение конформации молекулы, составляло 12 с (при $T_1 = 0.7$ с).

В настоящее время активно развивается теория долгоживущих спиновых состояний.^{200–204} Очевидно, что использование состояний с временами жизни, много большими T_1 , перспективно и для томографических приложений, особенно в случае потоков жидкостей и газов, например в технологии

удаленной регистрации изображения (см. раздел III). Кроме того, перспективным представляется сочетание свойств долгоживущих синглетных состояний с поляризацией ядер, получаемой при гидрировании параводородом:^{170, 191} по своей природе первоначально создаваемое состояние пары ядерных спинов в продукте реакции является синглетным с дополнительным преимуществом в виде увеличения избытка таких состояний в ансамбле молекул на несколько порядков.

V. Заключение

Число работ в области физико-химических приложений метода МРТ в последние годы стремительно растет. При этом наряду со значительным расширением круга исследуемых объектов и процессов существенные изменения претерпевает инструментарий МРТ. Особенностью его развития на данном этапе является возникновение ряда новых приложений, которые до последнего времени считались практически нереализуемыми. К ним можно отнести исследование твердых материалов без использования твердотельных методик ЯМР, изучение транспорта газов, исследование реакций при повышенных температурах и т.п. Кроме того, развитие методов гиперполяризации ядерных спинов и спектроскопии синглетных спиновых состояний открывает новые возможности для будущего развития МРТ.

Авторы выражают благодарность своим коллегам по исследованиям и прежде всего — соавторам совместных публикаций из Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32472), Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 5.2.3 и 5.1.1), Сибирского отделения РАН (интеграционный грант 11), программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ-4821.2006.3), Фонда поддержки отечественной науки (И.В.Коптюг и А.А.Лысова), Совета по грантам Президента РФ (грант МК-5135.2007.3) и Фонда «Глобальная энергия» (А.А.Лысова).

Литература

1. *NMR Imaging in Chemical Engineering*. (Eds S.Stapf, S.Han). Wiley-VCH, Weinheim, 2005
2. *Appl. Magn. Reson. (Special Issue)*, **32**, 1 (2007)
3. L.F.Gladden. *AIChE J.*, **49**, 2 (2003)
4. M.D.Mantle, A.J.Sederman. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **43**, 3 (2003)
5. И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **71**, 672 (2002)
6. И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **71**, 899 (2002)
7. И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **72**, 183 (2003)
8. P.Blumler, B.Blumich. *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 468 (1997)
9. B.Blumich, P.Blumler, K.Saito. In *Solid State NMR of Polymers. Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Vol. 84*. (Eds I.Ando, T.Asakura). Elsevier, Amsterdam, 1998. P. 123
10. J.R.Moore, L.Garrido, J.L.Ackerman. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, 1302 (1990)
11. J.L.Ackerman, L.Garrido, J.R.Moore, B.Pfleiderer, Y.Wu. In *Magnetic Resonance Microscopy. Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*. (Eds B.Blumich, W.Kuhn). VCH, Weinheim, 1992. P. 237
12. M.S.Conradi. *J. Magn. Reson.*, **93**, 419 (1991)
13. W.S.Veeman. In *Magnetic Resonance Microscopy. Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*. (Eds B.Blumich, W.Kuhn). VCH, Weinheim, 1992. P. 29
14. S.Matsui, M.Nonaka, T.Nakai, T.Inouye. *J. Magn. Reson.*, **138**, 220 (1999)
15. P.J.McDonald, B.Newling. *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1441 (1998)
16. E.W.Randall. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. Vol. 9*. (Eds D.M.Grant, R.K.Harris). Wiley, Chichester, 2002. P. 150
17. P.Bodart, T.Nunes, E.W.Randall. *Solid State NMR*, **8**, 257 (1997)
18. V.S.Swaminathan, B.H.Suits. *J. Magn. Reson.*, **132**, 274 (1998)
19. S.Choi, X.-W.Tang, D.G.Cory. *Int. J. Imaging Syst. Technol.*, **8**, 263 (1997)
20. I.V.Mastikhin, B.J.Balcom, P.J.Prado, C.B.Kennedy. *J. Magn. Reson.*, **136**, 159 (1999)
21. C.B.Kennedy, B.J.Balcom, I.V.Mastikhin. *Can. J. Chem.*, **76**, 1753 (1998)
22. G.R.Davies, D.J.Lurie, J.M.S.Hutchison, S.J.McCallum, I.Nicholson. *J. Magn. Reson.*, **148**, 289 (2001)
23. J.B.Miller. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **33**, 273 (1998)
24. V.Antochshuk, M.-J.Kim, A.K.Khitrin. *J. Magn. Reson.*, **167**, 133 (2004)
25. M.J.Kim, A.K.Khitrin. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 865 (2005)
26. I.V.Koptug, D.R.Sagdeev, E.Gerkema, H.Van As, R.Z.Sagdeev. *J. Magn. Reson.*, **175**, 21 (2005)
27. I.V.Koptug, A.A.Lysova, R.Z.Sagdeev, V.A.Kirillov, A.V.Kulikov, V.N.Parmon. *Catal. Today*, **105**, 464 (2005)
28. I.V.Koptug, A.A.Lysova. In *NMR Imaging in Chemical Engineering*. (Eds S.Stapf, S.Han). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 570
29. I.V.Koptug, A.A.Lysova. *Bruker Spin Reports*, **157–158**, 22 (2006)
30. I.V.Koptug, A.V.Khomichev, A.A.Lysova, R.Z.Sagdeev. *Appl. Magn. Reson.*, (2007) (в печати)
31. D.D.Laws, H.M.L.Bitter, A.Jerschow. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3096 (2002)
32. F.H.Larsen, H.J.Jakobsen, P.D.Ellis, N.C.Nielsen. *J. Magn. Reson.*, **131**, 144 (1998)
33. P.R.Bodart, J.-P.Amoureux, Y.Dumazy, R.Lefort. *Mol. Phys.*, **98**, 1545 (2000)
34. W.Wlodarczyk, R.Boroschewski, M.Henyschel, P.Wust, G.Monich, R.Felix. *J. Magn. Reson. Imaging*, **8**, 165 (1998)
35. D.German, P.Chevallier, A.Laurent, H.Saint-Jalmes. *Magn. Reson. Mater. Phys., Biol. Med.*, **13**, 47 (2001)
36. K.P.Nott, L.D.Hall. *Trends Food Sci. Technol.*, **10**, 366 (1999)
37. N.Hosten, R.Felix, P.Wust, W.Wlodarczyk, M.Hentschel, R.Noelke, H.Rinneberg. *Phys. Med. Biol.*, **44**, 607 (1999)
38. S.J.Doran, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2231 (1994)
39. D.Hauck, P.Blumler, B.Blumich. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2729 (1997)
40. B.H.Suits, D.White. *J. Appl. Phys.*, **60**, 3772 (1986)
41. J.Goetz, K.Zick, C.Heinen, T.Koenig. *Chem. Eng. Process.*, **41**, 611 (2002)
42. C.Heinen, J.Tillich, H.Buggisch, T.Zeiser, H.Freund. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 369 (2005)
43. M.L.Johns, A.J.Sederman, A.S.Bramley, L.F.Gladden, P.Alexander. *AIChE J.*, **46**, 2151 (2000)
44. A.Feinauer, S.A.Altobelli, E.Fukushima. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 479 (1997)
45. T.W.J.Scheenen, D.van Dusschoten, P.A.de Jager, H.Van As. *J. Magn. Reson.*, **142**, 207 (2000)
46. T.W.J.Scheenen, F.J.Vergeldt, C.W.Windt, P.A.de Jager, H.Van As. *J. Magn. Reson.*, **151**, 94 (2001)
47. B.R.Locke, M.Acton, S.J.Gibbs. *Langmuir*, **17**, 6771 (2001)
48. U.Tallarek, T.W.J.Scheenen, H.Van As. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8591 (2001)
49. A.J.Sederman, M.D.Mantle, C.Buckley, L.F.Gladden. *J. Magn. Reson.*, **166**, 182 (2004)
50. J.D.Seymour, S.L.Codd, E.L.Gjersing, P.S.Stewart. *J. Magn. Reson.*, **167**, 322 (2004)
51. B.C.Hoskins, L.Fevang, P.D.Majors, M.M.Sharma, G.Georgiou. *J. Magn. Reson.*, **139**, 67 (1999)
52. K.Potter, R.L.Kleinberg, F.J.Brockman, E.W.McFarland. *J. Magn. Reson., Ser. B*, **113**, 9 (1996)
53. G.Gonzalez-Gil, P.N.L.Lens, A.Van Aelst, H.Van As, A.I.Versprille, G.Lettinga. *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, 3683 (2001)
54. B.Manz, F.Volke, D.Goll, H.Horn. *Biotechnol. Bioeng.*, **84**, 424 (2003)

55. K.P.Nott, M.Paterson-Beedle, L.E.Macaskie, L.D.Hall. *Biotechnol. Lett.*, **23**, 1749 (2001)
56. M.Paterson-Beedle, K.P.Nott, L.E.Macaskie, L.D.Hall. *Methods Enzymol.*, **337**, 285 (2001)
57. E.E.Beuling, D.van Dusschoten, P.Lens, J.C.van den Heuvel, H.Van As, S.P.P.Ottengraf. *Biotechnol. Bioeng.*, **60**, 283 (1998)
58. E.L.Gjersing, S.L.Codd, J.D.Seymour, P.S.Stewart. *Biotechnol. Bioeng.*, **89**, 822 (2005)
59. S.P.Wolfe, E.Hsu, L.M.Reid, J.M.Macdonald. *Biotechnol. Bioeng.*, **77**, 83 (2001)
60. P.E.Thelwall, A.A.Neves, K.M.Brindle. *Biotechnol. Bioeng.*, **75**, 682 (2001)
61. C.Planchamp, M.K.Ivancevic, C.M.Pastor, J.-P.Vallee, S.Pochon, F.Terrier, J.M.Mayer, M.Reist. *Biotechnol. Bioeng.*, **85**, 656 (2004)
62. P.N.L.Lens, M.A.Hemminga. *Biodegradation*, **9**, 393 (1998)
63. H.Van As, P.Lens. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **26**, 43 (2000)
64. L.F.Gladden. *Top. Catal.*, **24**, 19 (2003)
65. A.J.Sederman, L.F.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2615 (2001)
66. L.F.Gladden, M.D.Mantle, A.J.Sederman, E.H.L.Yuen. *Appl. Magn. Reson.*, **22**, 201 (2002)
67. L.F.Gladden, M.H.M.Lim, M.D.Mantle, A.J.Sederman, E.H.Stitt. *Catal. Today*, **79**, 203 (2003)
68. L.F.Gladden, P.Alexander, M.M.Britton, M.D.Mantle, A.J.Sederman, E.H.L.Yuen. *Magn. Reson. Imaging*, **21**, 213 (2003)
69. M.D.Mantle, A.J.Sederman, L.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 523 (2001)
70. M.H.M.Lim, A.J.Sederman, L.F.Gladden, E.H.Stitt. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5403 (2004)
71. L.D.Anadon, M.H.M.Lim, A.J.Sederman, L.F.Gladden. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 291 (2005)
72. N.L.Nguyen, V.van Buren, A.von Garnier, E.H.Hardy, R.Reimert. *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 6289 (2005)
73. A.J.Sederman, M.D.Mantle, L.F.Gladden. *J. Magn. Reson.*, **161**, 15 (2003)
74. M.D.Mantle, A.J.Sederman, L.F.Gladden, S.Raymahasay, J.M.Winterbottom, E.H.Stitt. *AIChE J.*, **48**, 909 (2002)
75. J.J.Heras, A.J.Sederman, L.F.Gladden. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 387 (2005)
76. A.J.Sederman, M.D.Mantle, L.F.Gladden. *Magn. Reson. Imaging*, **21**, 359 (2003)
77. A.A.Khrapitchev, S.Han, S.Stapf, B.Blumich. *J. Magn. Reson.*, **159**, 36 (2002)
78. I.Okamoto, S.Hirai, K.Ogawa. *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 1465 (2001)
79. I.V.Koptug, L.Yu.Ilyina, A.V.Matveev, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon, S.A.Altobelli. *Catal. Today*, **69**, 385 (2001)
80. L.G.Kaiser, J.W.Logan, T.Meersmann, A.Pines. *J. Magn. Reson.*, **149**, 144 (2001)
81. I.V.Koptug, S.A.Altobelli, E.Fukushima, A.V.Matveev, R.Z.Sagdeev. *J. Magn. Reson.*, **147**, 36 (2000)
82. E.Brunner, M.Haake, L.Kaiser, A.Pines, J.A.Reimer. *J. Magn. Reson.*, **138**, 155 (1999)
83. S.Tsushima, S.Hirai, Y.Yamamoto, Y.Nakasuji. *Magn. Reson. Imaging*, **21**, 430 (2003)
84. B.Newling, C.C.Poirier, Y.Zhi, J.A.Rioux, A.J.Coristine, D.Roach, B.J.Balcom. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 154503-1 (2004)
85. И.В.Коптюг, А.А.Лысова, А.В.Матвеев, Р.З.Сагдеев, В.Н.Пармон. *Катализ в пром-сти*, (спец. выпуск), 60 (2004)
86. I.V.Koptug, A.V.Matveev, S.A.Altobelli. *Appl. Magn. Reson.*, **22**, 187 (2002)
87. S.L.Codd, S.A.Altobelli. *J. Magn. Reson.*, **163**, 16 (2003)
88. I.V.Koptug, A.A.Lysova, A.V.Matveev, L.Yu.Ilyina, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *Magn. Reson. Imaging*, **21**, 337 (2003)
89. R.W.Mair, R.L.Walsworth. *Appl. Magn. Reson.*, **22**, 159 (2002)
90. K.Knagge, J.Prange, D.Raftery. *Chem. Phys. Lett.*, **397**, 11 (2004)
91. R.Seydoux, A.Pines, M.Haake, J.A.Reimer. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4629 (1999)
92. G.E.Pavlovskaya, Z.I.Cleveland, K.F.Stupic, R.J.Basaraba, T.Meersmann. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 18275 (2005)
93. R.W.Mair, R.Wang, M.S.Rosen, D.Candela, D.G.Cory, R.L.Walsworth. *Magn. Reson. Imaging*, **21**, 287 (2003)
94. A.Wong-Foy, S.Saxena, A.J.Moule, H.-M.L.Bitter, J.A.Seely, R.McDermott, J.Clarke, A.Pines. *J. Magn. Reson.*, **157**, 235 (2002)
95. M.Mossle, S.-I.Han, W.R.Myers, S.-K.Lee, N.Kelso, M.Hatridge, A.Pines, J.Clarke. *J. Magn. Reson.*, **179**, 146 (2006)
96. A.J.Moule, M.M.Spence, S.-I.Han, J.A.Seely, K.L.Pierce, S.Saxena, A.Pines. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 9122 (2003)
97. J.A.Seely, S.Han, A.Pines. *J. Magn. Reson.*, **167**, 282 (2004)
98. E.E.McDonnell, S.-I.Han, C.Hilty, K.L.Pierce, A.Pines. *Anal. Chem.*, **77**, 8109 (2005)
99. C.Hilty, E.E.McDonnell, J.Granwehr, K.L.Pierce, S.Han, A.Pines. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 14960 (2005)
100. E.Fukushima. In *NMR Imaging in Chemical Engineering*. (Eds S.Stapf, S.Han). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 490
101. E.Fukushima. *Adv. Complex Syst.*, **4**, 503 (2001)
102. A.C.Rees, J.F.Davidson, J.S.Dennis, P.S.Fennell, L.F.Gladden, A.N.Hayhurst, M.D.Mantle, C.R.Muller, A.J.Sederman. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 6002 (2006)
103. P.S.Fennell, J.F.Davidson, J.S.Dennis, L.F.Gladden, A.N.Hayhurst, M.D.Mantle, C.R.Muller, A.C.Rees, S.A.Scott, A.J.Sederman. *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 2085 (2005)
104. R.Savelsberg, D.E.Demco, B.Blumich, S.Stapf. *Phys. Rev. E*, **65**, 020301 (2002)
105. S.Harms, S.Stapf, B.Blumich. *J. Magn. Reson.*, **178**, 308 (2006)
106. R.Wang, M.S.Rosen, D.Candela, R.W.Mair, R.L.Walsworth. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 203 (2005)
107. R.Wang, M.S.Rosen, D.Candela, R.W.Mair, R.L.Walsworth. *Chem. Eng. Technol.*, **23**, 203 (2005)
108. A.Caprihan, E.Fukushima, A.D.Rosato, M.Kos. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4217 (1997)
109. X.Yang, D.Candela. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 298 (2000)
110. X.Y.Yang, C.Huan, D.Candela, R.W.Mair, R.L.Walsworth. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 44301 (2002)
111. C.Huan, X.Y.Yang, D.Candela, R.W.Mair, R.L.Walsworth. *Phys. Rev. E*, **69**, 41302 (2004)
112. D.M.Mueth, G.F.Debregeas, G.S.Karczmar, P.J.Eng, S.R.Nagel, H.M.Jaeger. *Nature (London)*, **406**, 385 (2000)
113. D.M.Mueth. *Phys. Rev. E*, **67**, 011304 (2003)
114. M.T.Hardin, T.Howes, D.A.Mitchell, A.K.Whittaker. *Biotechnol. Lett.*, **24**, 521 (2002)
115. K.M.Hill, A.Caprihan, J.Kakalios. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 50 (1997)
116. K.M.Hill, A.Caprihan, J.Kakalios. *Phys. Rev. E*, **56**, 4386 (1997)
117. G.Metcalf, L.Graham, J.Zhou, K.Liffman. *Chaos*, **9**, 581 (1999)
118. И.В.Коптюг, Л.Ю.Ильина, А.В.Матвеев, В.Н.Пармон, Р.З.Сагдеев. *Хим. физика*, **21**, 68 (2002)
119. A.V.Matveev, L.V.Barysheva, I.V.Koptug, V.M.Khanaev, A.S.Noskov. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 2394 (2006)
120. A.F.McDowell, M.S.Conradi, J.Haase. *J. Magn. Reson., Ser. A*, **119**, 211 (1996)
121. Y.Cheng, Q.L.Huang, M.Eic, B.J.Balcom. *Langmuir*, **21**, 4376 (2005)
122. L.Pel, K.Kopinga, E.F.Kaasschieter. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 1380 (2000)
123. F.D.Cano, T.W.Bremner, R.P.McGregor, B.J.Balcom. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1067 (2002)
124. I.V.Koptug, L.Yu.Khitrina, Yu.I.Aristov, M.M.Tokarev, K.T.Iskakov, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1695 (2000)
125. A.A.Lysova, I.V.Koptug, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon, J.A.Bergwerff, B.M.Weckhuysen. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11916 (2005)
126. J.A.Bergwerff, L.G.A.van der Water, A.A.Lysova, I.V.Koptug, T.Visser, K.P.de Jong, B.M.Weckhuysen. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **162**, 175 (2006)
127. L.Yu.Khitrina, I.V.Koptug, N.A.Pakhomov, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1966 (2000)
128. Ю.И.Аристов, Н.Н.Бухавцова, Н.В.Верниковская, В.П.Волошин, В.Н.Глазнев, Л.Ю.Ильина, И.В.Коптюг, Ю.Г.Коробейников, И.Н.Коротких, В.А.Лучников, Н.Н.Медведев, Н.М.Островский, В.Н.Пармон, А.Д.Симонов, М.М.Токарев, В.Б.Фенелонов, В.М.Фомин, Н.А.Чумакова, Н.А.Языков. *Современные подходы к исследованию и описанию процессов сушки пористых тел*. (Под ред. В.Н.Пармона). Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001
129. I.V.Koptug, L.Yu.Khitrina, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 531 (2001)

130. J.A.Bergwerff, T.Visser, B.R.G.Leliveld, B.D.Rossenaar, K.P.de Jong, B.M.Weckhuysen. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14548 (2004)
131. Z.R.Ismagilov, S.A.Yashnik, A.V.Matveev, I.V.Koptuyug, J.A.Moulijn. *Catal. Today*, **105**, 484 (2005)
132. *Колебания и бегущие волны в химических системах.* (Под ред. Р.Филда, М.Бургера). Мир, Москва, 1988
133. Y.Gao, A.R.Cross, R.L.Armstrong. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10159 (1996)
134. A.L.Cross, R.L.Armstrong, C.Gobrecht, M.Paton, C.Ware. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 719 (1997)
135. M.M.Britton. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5033 (2003)
136. M.M.Britton. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2579 (2006)
137. I.V.Koptuyug, A.A.Lysova, A.V.Matveev, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Top. Catal.*, **32**, 83 (2005)
138. И.В.Коптюг, А.А.Лысова, В.Н.Пармон, Р.З.Сагдеев. *Кинетика и катализ*, **44**, 436 (2003)
139. J.Kärger, D.M.Ruthven. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. Wiley, New York, 1992
140. A.Toth, K.Showalter. *J. Chem. Phys.*, **103**, 2058 (1995)
141. O.Steinbock, P.Kettunen, K.Showalter. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18970 (1996)
142. M.Kaern, M.Menzinger. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3751 (2002)
143. M.Kaern, M.Menzinger. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4897 (2002)
144. M.M.Britton, A.J.Sederman, A.F.Taylor, S.K.Scott, L.F.Gladden. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8306 (2005)
145. R.Evans, C.R.Timmel, P.J.Hore, M.M.Britton. *Chem. Phys. Lett.*, **397**, 67 (2004)
146. V.V.Zhivonitko, I.V.Koptuyug, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem. A*, (2007) (в печати)
147. *Nuclear Magnetic Resonance. A Specialist Periodical Report. Vol. 33*. RSC Publishing, Cambridge, 2004
148. И.В.Коптюг, А.В.Куликов, А.А.Лысова, В.А.Кириллов, Р.З.Сагдеев, В.Н.Пармон. *Докл. АН*, **385**, 205 (2002)
149. I.V.Koptuyug, A.V.Kulikov, A.A.Lysova, V.A.Kirillov, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9684 (2002)
150. I.V.Koptuyug, A.V.Kulikov, A.A.Lysova, V.A.Kirillov, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Chem. Sust. Dev.*, **11**, 109 (2003)
151. I.V.Koptuyug, A.A.Lysova, A.V.Kulikov, V.A.Kirillov, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Appl. Catal. A*, **267**, 143 (2004)
152. I.V.Koptuyug, A.A.Lysova, A.V.Kulikov, V.A.Kirillov, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 221 (2005)
153. В.А.Кириллов, И.В.Коптюг, А.В.Куликов, Н.А.Кузин, А.А.Лысова, А.Б.Шигаров, В.Н.Пармон. *Теорет. основы хим. технологии*, **39**, 27 (2005)
154. V.A.Kirillov, I.V.Koptuyug. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9727 (2005)
155. E.H.L.Yuen, A.J.Sederman, L.F.Gladden. *Appl. Catal. A*, **232**, 29 (2002)
156. E.H.L.Yuen, A.J.Sederman, F.Sani, P.Alexander, L.F.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 613 (2003)
157. M.Kuppers, C.Heine, S.Han, S.Stapf, B.Blumich. *Appl. Magn. Reson.*, **22**, 235 (2002)
158. B.S.Akra, M.D.Mantle, A.J.Sederman, L.F.Gladden. *Chem. Commun.*, 2741 (2005)
159. A.J.Sederman, M.D.Mantle, C.P.Dunckley, Z.Huang, L.F.Gladden. *Catal. Lett.*, **103**, 1 (2005)
160. P.M.Glover, B.Newling, C.Poirier, B.J.Balcom. *J. Magn. Reson.*, **176**, 79 (2005)
161. S.Anala, G.E.Pavlovskaya, P.Pichumani, T.J.Dieken, M.D.Olsen, T.Meersmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13298 (2003)
162. J.Natterer, J.Bargon. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **31**, 293 (1997)
163. S.B.Duckett, C.J.Sleigh. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **34**, 71 (1999)
164. C.R.Bowers, D.P.Weitekamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5541 (1987)
165. P.Hubler, J.Bargon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3701 (2000)
166. J.P.Dunne, S.Aiken, S.B.Duckett, D.Konya, K.Q.A.Lenero, E.Drent. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16708 (2004)
167. C.R.Bowers. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. Vol. 9* (Eds D.M.Grant, R.K.Harris). Wiley, Chichester, 2002. P. 750
168. S.B.Duckett, S.A.Colebrooke. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance. Vol. 9* (Eds D.M.Grant, R.K.Harris). Wiley, Chichester, 2002. P. 598
169. H.Johannesson, O.Axelsson, M.Karlsson. *C. R. Phys.*, **5**, 315 (2004)
170. T.Jonischkeit, U.Bommerich, J.Stadler, K.Woelk, H.G.Niessen, J.Bargon. *J. Chem. Phys.*, **124**, 201109-1 (2007)
171. S.Aime, R.Gobetto, F.Reineri, D.Canet. *J. Chem. Phys.*, **119**, 8890 (2003)
172. L.T.Kuhn, U.Bommerich, J.Bargon. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3521 (2006)
173. K.Golman, O.Axelsson, H.Johannesson, S.Mansson, C.Olofsson, J.S.Petersson. *Magn. Reson. Med.*, **46**, 1 (2001)
174. M.Goldman, H.Johannesson, O.Axelsson, M.Karlsson. *Magn. Reson. Imaging*, **23**, 153 (2005)
175. P.Bhattacharya, K.Harris, A.P.Lin, M.Mansson, V.A.Norton, W.H.Perman, D.P.Weitekamp, B.D.Ross. *Magn. Reson. Mater. Phys., Biol. Med.*, **18**, 245 (2005)
176. A.Eichhorn, A.Koch, J.Bargon. *J. Mol. Catal. A*, **174**, 293 (2001)
177. *Catalysis by Metal Complexes. Vol. 30. Catalyst Separation, Recovery and Recycling. Chemistry and Process Design.* (Eds D.J.Cole-Hamilton, R.P.Tooze). Springer-Verlag, Dordrecht, 2006
178. P.Barbaro, C.Bianchini. *Top. Catal.*, **19**, 17 (2002)
179. D.J.Cole-Hamilton. *Science*, **299**, 1702 (2003)
180. C.Bianchini, D.G.Burnaby, J.Evans, P.Frediani, A.Meli, W.Oberhauser, R.Psaro, L.Sordelli, F.Vizza. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5961 (1999)
181. C.Merckle, S.Haubrich, J.Blumel. *J. Organomet. Chem.*, **627**, 44 (2001)
182. C.P.Mehnert, E.J.Mozeleski, R.A.Cook. *Chem. Commun.*, 3010 (2002)
183. J.Huang, T.Jiang, B.Han, T.Mu, Y.Wang, X.Li, H.Chen. *Catal. Lett.*, **98**, 225 (2004)
184. C.Simons, U.Hanefeld, I.W.Arends, A.J.Minnaard, T.Maschmeyer, R.A.Sheldon. *Chem. Commun.*, 2830 (2004)
185. P.Barbaro, C.Bianchini, G.Giambastiani, W.Oberhauser, L.M.Bonzi, F.Rossi, V.Dal Santo. *Dalton Trans.*, 1783 (2004)
186. I.V.Koptuyug, K.V.Kovtunov, S.R.Burt, M.S.Anwar, C.Hilty, S.Han, A.Pines, R.Z.Sagdeev. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5580 (2007)
187. L.-S.Bouchard, K.V.Kovtunov, S.R.Burt, M.S.Anwar, I.V.Koptuyug, R.Z.Sagdeev, A.Pines. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 4064 (2007)
188. G.Buntkowsky, B.Walaszek, A.Adamczyk, Y.Xu, H.-H.Limbach, B.Chaudret. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1929 (2006)
189. S.Xu, V.V.Yashchuk, M.H.Donaldson, S.M.Rochester, D.Budker, A.Pines. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12668 (2006)
190. R.McDermott, S.-K.Lee, B.ten Haken, A.H.Trabesinger, A.Pines, J.Clarke. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 7857 (2004)
191. D.Canet, S.Bouguet-Bonnet, C.Aroulanda, F.Reineri. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1445 (2007)
192. P.Hubler, J.Bargon, S.J.Glaser. *J. Chem. Phys.*, **113**, 2056 (2000)
193. M.S.Anwar, D.Blazina, H.A.Carteret, S.B.Duckett, J.A.Jones. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 94 (2004)
194. P.T.Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991
195. Р.Эрнст, Дж.Боденхаузен, А.Вокаун. *ЯМР в одном и двух измерениях*. Мир, Москва, 1990
196. M.Carravetta, M.H.Levitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6228 (2004)
197. M.Carravetta, O.G.Johannessen, M.H.Levitt. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 153003 (2004)
198. S.Cavadini, J.Dittmer, S.Antonijevic, G.Bodenhausen. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15744 (2005)
199. R.Sarkar, P.R.Vasos, G.Bodenhausen. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 328 (2007)
200. M.Carravetta, M.H.Levitt. *J. Chem. Phys.*, **122**, 214505 (2005)
201. G.Pileio, M.Concistre, M.Carravetta, M.H.Levitt. *J. Magn. Reson.*, **182**, 353 (2006)
202. K.Gopalakrishnan, G.Bodenhausen. *J. Magn. Reson.*, **182**, 254 (2006)

203. R.Kimmich, D.E.Demco, S.Hafner. In *Magnetic Resonance Microscopy. Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*. (Eds B.Blumich, W.Kuhn). VCH, Weinheim, 1992. P. 59

204. N.Lugeri, F.De Luca, B.Maraviglia. In *Magnetic Resonance Microscopy. Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*. (Eds B.Blumich, W.Kuhn). VCH, Weinheim, 1992. P. 103

MULTINUCLEAR MAGNETIC RESONANCE TOMOGRAPHY AS A MULTIFUNCTIONAL TOOL FOR THE INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF MATERIALS, TRANSPORT PROCESSES AND CATALYTIC REACTIONS

I.V.Koptug, A.A.Lysova, K.V.Kovtunov, V.V.Zhivonitko, A.V.Khomichev, R.Z.Sagdeev

*International Tomography Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3a, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)333–1399*

New physicochemical applications of multinuclear magnetic resonance tomography that would determine development of the method in the near future are considered. These include studies of solids, investigation of the mass transfer processes in multiphase systems, study of operating reactors *in situ* and heterogeneous hydrogenation with para-hydrogen and long-lived singlet state spectroscopy. It is noted that in addition to extension of the range of investigated subjects and processes, instrumentation of magnetic resonance tomography also undergoes considerable changes.

Bibliography — 204 references.

Received 2nd April 2006