

ВИМІРЮВАННЯ ХІМІЧНОГО ЗСУВУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СТЕРЕОХІМІЧНОЇ СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛІВ

Я. О. Барковський^{1,а}, С. М. Пономаренко¹

¹ Навчально-науковий Фізико-технічний інститут

Анотація

Визначення молекулярної структури матеріалу є важливим інструментом у ідентифікації та визначенні властивостей матеріалів, і методи із використанням явища ядерного магнітного резонансу є найпотужнішими. Мета роботи — розглянути методи визначення стереохімічної структури за допомогою експериментального визначення або обрахунку величини хімічного зсуву.

Ключові слова: хімічний зсув, ядерного магнітний резонанс, стереохімія

1. Вступ

Для того, щоб вдало обрати матеріал для певного застосування, треба мати уявлення про його фізичні та хімічні властивості, їх поведінку за різних умов. Ці характеристики визначаються молекулярною структурою матеріалу. Для її визначення можна використовувати явище ядерного магнітного резонансу. ЯМР спектроскопія — це метод визначення хімічної структури, тривимірної структури та руху молекул твердих тіл. Основною «мовою» цього явища є хімічний зсув δ . Хімічні зсуви уже давно використовуються для аналізу ковалентних та нековалентних структур, взаємодій розчинників, сталих іонізації, взаємодій водневих зв'язків тощо. Сучасні комп'ютери дозволяють достатньо швидко і точно обраховувати хімічні зсуви та визначати структури зразків [1].

2. Ядерний магнітний резонанс

Ядерний магнітний резонанс — це коливальна реакція ядра з ненульовими спінами в магнітному полі на резонансне збудження електромагнітним випромінюванням. Коли атом з ненульовим ядерним спіном поміщають у магнітне поле, отримує різницю енергії:

$$\Delta E = \gamma \hbar (1 - \sigma) B_0, \quad (1)$$

де γ — гіромагнітне співвідношення ядра; B_0 — величина постійного магнітного поля; σ — хімічне екранування. За типових магнітних полів 5 – 28 Т, що застосовуються у сучасній ЯМР спектроскопії, частоти переходів знаходяться в інтервалі радіочастот. Частоти переходу ЯМР залежать від електронної оболонки атомів, що екранує прикладене магнітне поле. Константа σ відрізняється для різних ядер різних ізотопів, що означає відмінність у частотах. Таким чином, частоти ЯМР можуть бути використані для визначення хімічної структури зразка. Ці частоти

зазвичай характеризують поняттям хімічного зсуву δ . Окрім хімічного зсуву, частота ЯМР також залежить від ряду взаємодій: спин-спінова скалярна взаємодія, що залежить від ковалентного зв'язку, типова для частот 0 – 1 кГц; спин-спінова дипольна взаємодія, що залежить від між'ядерних відстаней, типова для частот 0 – 20 кГц; і, для ядерних спінів більших за 1/2, квадрупольна взаємодія між градієнтом електричного поля в ядрі та розподілу заряду ядра, типова для частот від 100 кГц до десятків МГц. Всі взаємодії ЯМР анізотропні, тобто залежать від орієнтації зразка відносно магнітного поля, саме тому ЯМР спектроскопія здатна надати інформацію про тривимірну структуру. Обертання молекул частково усереднює ці анізотропні взаємодії, через що, вимірюючи усереднений за рухом спектр ЯМР, можна визначити геометрію та швидкість руху [2].

3. Хімічний зсув

Теорія щодо визначення тривимірного розподілу хімічного зсуву описана в [3]. Розглянемо її основу. Нехай маємо розподіл хімічного зсуву $\rho(x, \delta)$ в досліджуваному зразку, такому, як зображено на рис. 2.

Якщо за присутності однорідного постійного поля $H_0 \hat{z}$ прикласти радіочастотний імпульс, отримаємо спад вільної індукції:

$$S(t) = \int \rho(x, \delta) e^{i\delta t} dx d\delta, \quad (2)$$

У цьому випадку неможливо відновити початковий розподіл через те, що просторова інформація нерозривно змішана з частотною. Але якщо до статичного рівномірного поля додати повільно (порівняно з резонансною частотою спінів) змінний лінійний градієнт $[\mathbf{G}(t) \cdot \mathbf{x}] \hat{z}$, як зображено на Рис. 2, фаза кожного обертання в момент часу t після радіочастотного імпульсу буде залежати як від $\mathbf{x}$, так і від δ , оскільки миттєва частота тепер задається

^аjuisemonke@gmail.com

Таблиця 1. Ядра, що зазвичай досліджують у ЯМР спектроскопії твердого тіла [2]

Ядра	Спінове квантове число	Природна розповсюдженість (%)	Частота переходу ЯМР при 18.8 Т (MHz)	Приклади застосування
^1H	1/2	99.98	800	Органічні матеріали, протеїни, ліпіди
^{19}F	1/2	100	753	Органічні матеріали, протеїни, фармацевтичні сполуки, мінерали
^{31}P	1/2	100	324	Фосфоліпіди, нуклеїнові кислоти, фосфатні каркаси
^7Li	3/2	92.6	311	Літій-іонні акумулятори
^{27}Al	5/2	100	208	Алюмосилікатні цеоліти та мінерали, фосфатні каркаси
^{12}C	1/2	1.1	200	Органічні та біологічні сполуки, металоорганічні каркаси
^{29}Si	1/2	4.7	159	Цеоліти, мінерали, кремнеземні каталізатори
^2H	1	0.015	123	Вода, вуглеводи, білки, лікарські сполуки
^{17}O	5/2	0.037	108	Вода, вуглеводи, білки, оксиди, кераміка, каталізатори
^{15}N	1/2	0.37	80	Білки, нуклеїнові кислоти, гетероциклічні сполуки, нітридна кераміка

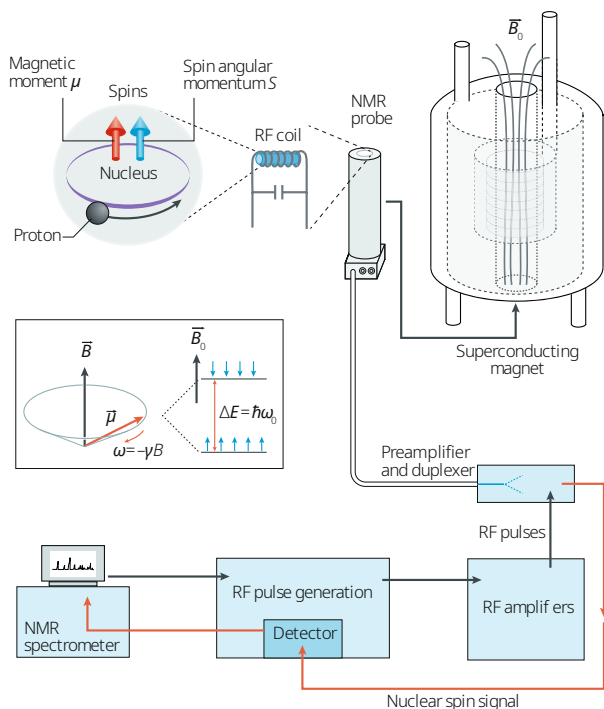


Рис. 1. Схема роботи ЯМР спектроскопії

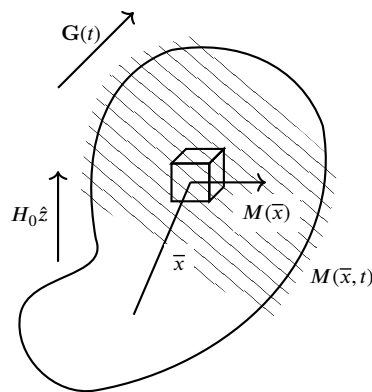


Рис. 2

як $\frac{d\varphi}{dt} = \gamma H_T(t)$, $H_T(t) = [H_0 + \mathbf{G}(t) \cdot \mathbf{x}](1 + \epsilon)$. Це вказує на розширення накладеного ззовні поля $H_0 + \mathbf{G}(t) \cdot \mathbf{x}$ на $1 + \epsilon$, щоб врахувати електронне екранування, що й спричиняє ефект хімічного зсуву. Хімічний зсув визначаємо як $\gamma(1 + \epsilon)H_0$, отже $\frac{d\varphi}{dt} = \delta + \gamma(1 + \epsilon)\mathbf{G}(t)\mathbf{x} = \delta + \gamma\mathbf{G}\mathbf{x}$. Таке наближення має високу точність, оскільки $\epsilon \approx 10^{-5}$, і порядок градієнта основного поля також $\approx 10^{-5}$. Інтегруючи останній вираз, маємо:

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \delta t + \gamma \int_0^t \mathbf{G}(\tau) \mathbf{x} d\tau. \quad (3)$$

Якщо позначимо $\kappa(t) = -\gamma \int_0^t \mathbf{G}(\tau) d\tau$, то розглядуваний спад вільної індукції:

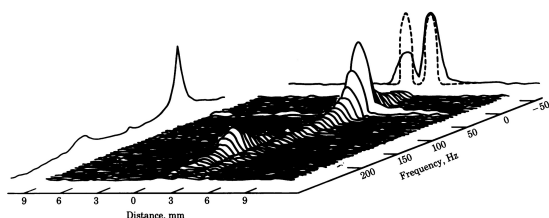


Рис. 3. Розподіл одному виміру простору та хімічний зсув зразка, що складається з двох паралельних силінтрів із внутрішнім діаметром 1.5 mm на відстані 2.5 mm один від одного. Лінії зліва та ззаду позначають суми по простору та частоті відповідно. Пунктирна лінія позначає теоретично очікуваний просторовий профіль, що нормовано за висотою найбільшого піку [3].

$$S(t) = \int \rho(\mathbf{x}, \delta) e^{i[\delta t - \kappa(t) \cdot \mathbf{x}]} d\mathbf{x} d\delta. \quad (4)$$

Це є перетворення Фур'є функції $\rho(\mathbf{x}, \delta)$. Якщо позначити його як $\bar{\rho}[(t), \mathbf{t}]$, то фінальним розв'язком буде:

$$S(t) = \bar{\rho}[(t), \mathbf{t}]. \quad (5)$$

Це результат показує, що спостережувані зразки згасання вільної індукції вздовж кривої в просторі $(, t)$ описуються рівнянням:

$$\frac{d\kappa}{dt} = -\gamma \mathbf{G}(t). \quad (6)$$

Якщо розглядати випадок, де $\mathbf{G}(t)$ майже константа, $\mathbf{G}$, то:

$$S(t) = \rho(-\gamma \mathbf{G} t, t). \quad (7)$$

Таким чином, вимірюючи згасання вільної індукції за наявності градієнта $\mathbf{G}$, ми визначаємо перетворення Фур'є шуканої функції розподілу вздовж прямої $\mathbf{k} = -\gamma \mathbf{G} t$ в просторі $(\mathbf{k}, t)$.

4. Висновки

Визначення хімічного зсуву комп'ютерними обчисленнями та за допомогою ЯМР спектроскопії досьогодні є одним з провідних методів отримання уявлення про структуру досліджуваного зразка. Його використовують для аналізу органічних матеріалів, полімерів, біологічних сполук. Тож відповідна теорія, методи вимірювання та калькуляційні алгоритми залишаються дуже актуальними темами.

Перелік використаних джерел

1. Wishart D. S., Case D. A. Use of chemical shifts in macromolecular structure determination // Nuclear Magnetic Resonance of Biological Macromolecules Part A. — Elsevier, 2002. — С. 3—34. — DOI: [10.1016/S0076-6879\(02\)38214-4](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(02)38214-4).
2. Solid-state NMR spectroscopy / B. Reif, S. E. Ashbrook, L. Emsley, M. Hong, M. Lelli, G. Pintacuda, F. Porcelli, P. C. van der Well, R. Zhang // Nat Rev Methods Primers. — 2021. — Т. 1, № 1. — С. 2. — DOI: [10.1038/s43586-020-00002-1](https://doi.org/10.1038/s43586-020-00002-1).
3. Brown T. R., Kincaid B. M., Ugurbil K. NMR chemical shift imaging in three dimensions // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 1982. — Т. 79, № 11. — С. 3523—3526. — DOI: [10.1073/pnas.79.11.3523](https://doi.org/10.1073/pnas.79.11.3523).