

Диффузионные эксперименты ЯМР

“Молекулярная диффузия”, часто называемая просто диффузией, это термическое движение всех частиц (в жидкости или газе) при температуре выше абсолютного нуля. Скорость этого движения является функцией от температуры размера и формы частиц и вязкости жидкости. Применение методик ЯМР с импульсными градиентами магнитного поля позволяет измерять скорость диффузии ядерных спинов. При помощи спектроскопии ЯМР могут быть исследованы: диффузия ионов, молекул межмолекулярных комплексов, органических комплексов и мицелл.

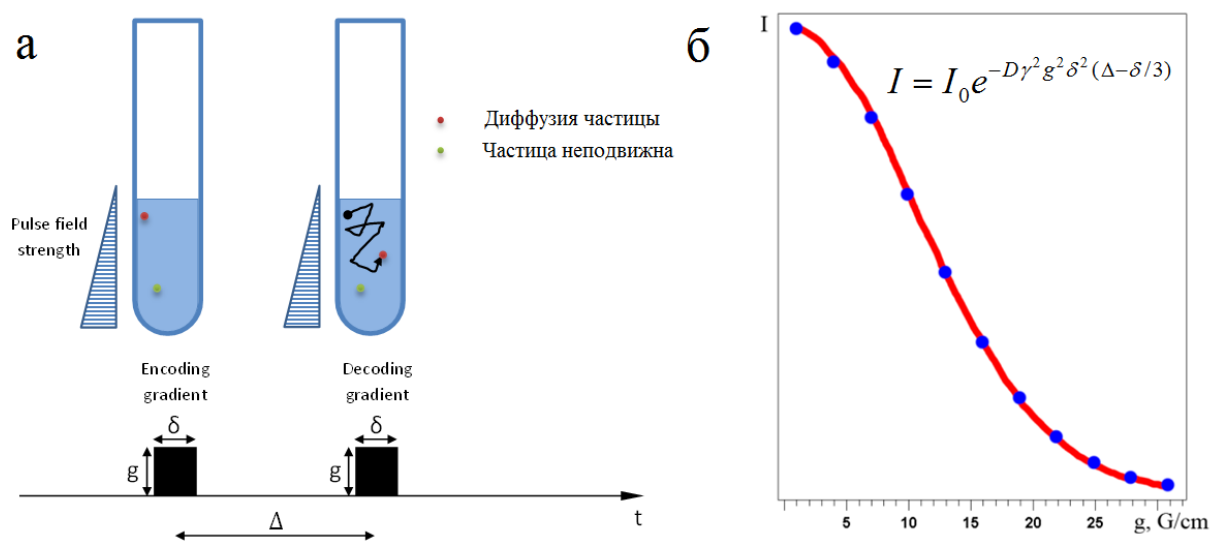


Рис. 1. (а) применение градиентных импульсов. (б) Зависимость интенсивности сигнала ЯМР от величины градиента поля, g .

Градиентный импульс поля кодирует молекулы в соответствии с занимаемым ими пространственным положением, и после времени диффузии (Δ) новое положение молекул может быть декодировано при помощи второго градиентного импульса (рис. 1 а). Только те молекулы, которые не покидают исходный слой жидкости (перпендикулярный к оси, вдоль которой направлено поле градиентной катушки) вносят вклад в результирующий сигнал ЯМР. Ослабление интенсивности сигнала зависит от коэффициента диффузии (D), времени диффузии (Δ) и параметров градиента (величины градиента поля g и длительности воздействия δ). Значение коэффициента диффузии может быть рассчитано аппроксимацией кривой затухания сигнала эха (рис. 1 б).

Обычно диффузионные эксперименты основаны на двух типах импульсных последовательностей:

- Спиновое эхо (PGSE) [1]
- Стимулированное эхо (PGSTE) [2]

Для образцов со схожими скоростями спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ($T_1 \approx T_2$), применяется PGSE импульсная последовательность. В случае $T_1 \gg T_2$ применяется PGSTE импульсная последовательность. PGSTE импульсная последовательность позволяет получить только половину интенсивности сигнала эха в сравнении с PGSE последовательностью, однако позволяет исследовать объекты с коротким временем спин-спиновой релаксации (T_2).

Диффузионно-упорядоченная спектроскопия (DOSY, рис. 2) позволяет выделить спектры индивидуальных соединений из смесей в случае достаточного различия в коэффициентах диффузии.

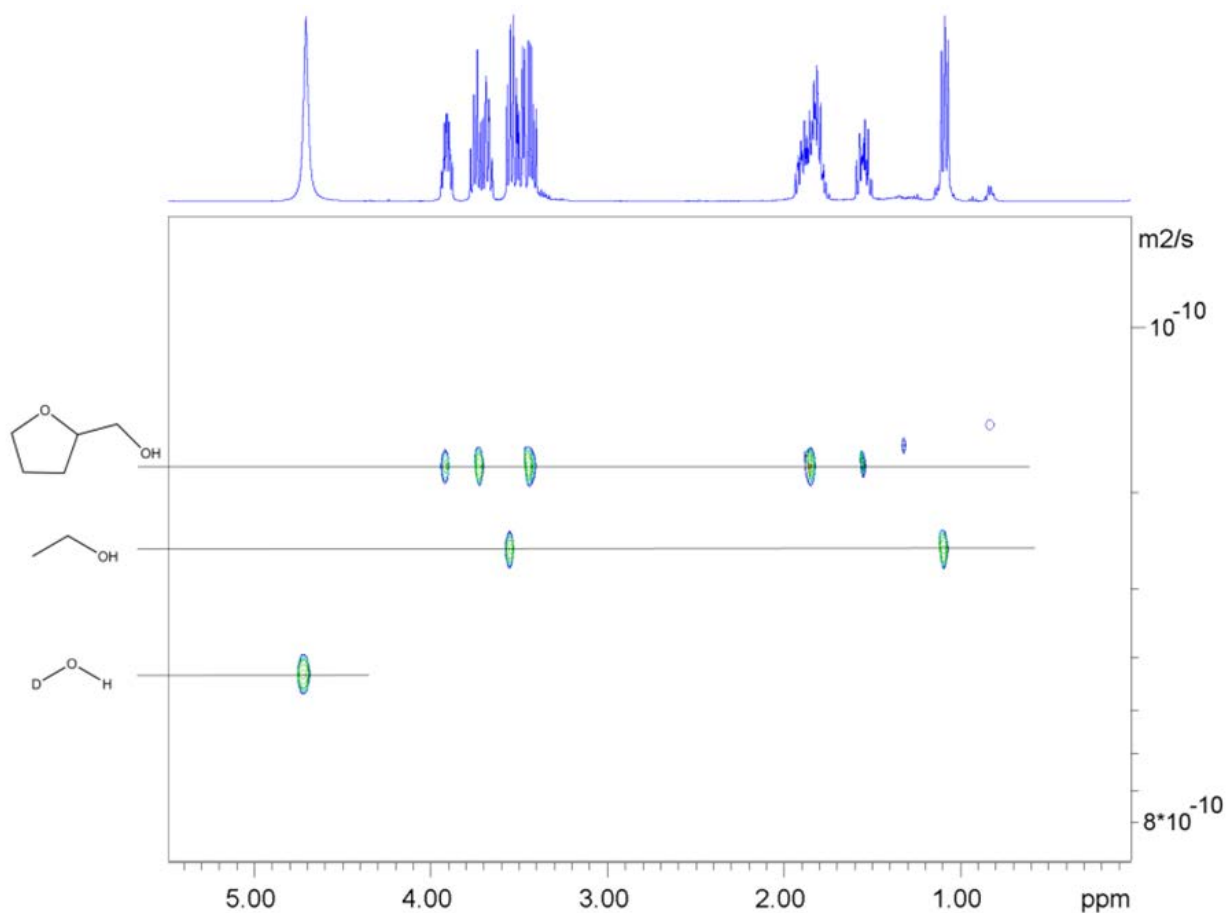


Рис. 2. Пример спектра DOSY.

1. Применение

Диффузионные методы применяются для исследования сольватации [3], образования ионных пар [4], водородных связей [5], включений [6], межмолекулярных комплексов [7], органометаллических комплексов [8], мицелл [9, 10], ионных жидкостей [11], микроэмульсий [12], определения размера молекул и агрегатов [13] и др. Обзор диффузионных методов ЯМР и их применения приведен в работе [14].

2. Температурные измерения. Подавление конвекции в образце

В зависимости от вязкости и температуры в образце могут возникать конвекционные потоки. Эти потоки оказывают такой же эффект на сигнал эха как и диффузия, поскольку приводят к увеличению молекулярной подвижности. Подавление влияния конвекции может быть достигнуто следующими способами:

- Использование образцов с уменьшенными объемами, например, помещая образец в ампулу Шигеми (рис. 3 а), используя меньший диаметр ампул (рис. 3 б) или капилляр (рис. 3 в).
- Использование теплообменной промежуточной среды, такие как коаксиальные вставки (рис. 3 г) или капилляры (рис. 3 д).
- Применение специальных импульсных последовательностей для компенсации конвекции, таких как двойное стимулированное эхо (Double PGSTE) [15].
- Применение системы охлаждения градиентов для стабилизации температуры (рис. 3 ж) вместо стандартного потока воздуха (рис. 3 е).

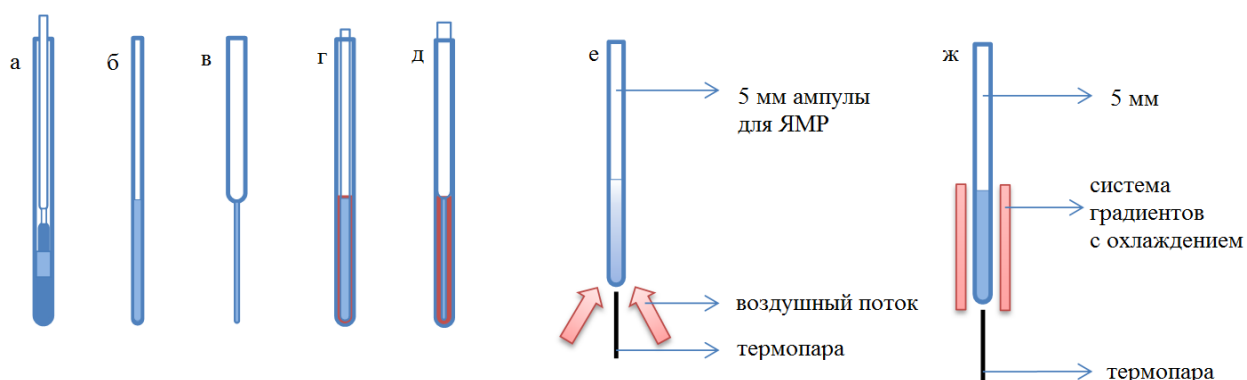


Рис. 3. (а)-(д) Различные формы ампул, применяемые для уменьшения эффекта конвекции в образце. (е) Система стабилизации температуры использующая поток воздуха. (ж) Стабилизация температуры при помощи охлаждающей системы градиентов.

3. Методы, доступные в Ресурсном Центре (РЦ) МРМИ

Кроме стандартного оборудования для градиентных экспериментов ЯМР в жидкостях, в РЦ есть градиентный контроллер и усилитель Bruker на 60 А с диффузионным датчиком Bruker Diff50 и набором 5 мм катушек для ядер ^1H , ^2H , ^7Li , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P , ^{133}Cs . Данное оборудование расширяет диапазон доступных для измерения коэффициентов диффузии до диапазона $10^{-9} \dots 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Доступный диапазон температур от -40 до $+80$ °С и от $+25$ до $+45$ °С для системы с охлаждением градиентов.

Список литературы

1. Stejskal EO, Tanner JE. J Chem Phys. 1965;42:288-292.
2. Tanner JE. J Chem Phys. 1970;52:2523-2526.
3. Keresztes I, Williard PG. J Am Chem Soc. 2000;122:10228-10229.
4. Binotti B, Macchioni A, Zuccaccia C, Zuccaccia D. Comments Inorg Chem. 2001;23:417-450.
5. Pastor A, Martinez-Viviente E. Coord Chem Rev. 2008;252:2314-2345.
6. Cameron KS, Fielding L. Magn Reson Chem. 2002;40:S106-S109.
7. Brand T, Cabrita EJ, Berger S. Prog In NMR Spect. 2005;46:159-196.
8. Pregosin PS. Spectrosc Prop Inorg Organomet Compd. 2012;42:248-268.
9. Furo I. J Mol Liq. 2005;117:117-137.
10. Asaro F, Savko N. Magn Reson Chem. 2011;49:195-198.
11. Weingartner H. Curr Opin Colloid Interface Sci. 2013;18:183-189.
12. Hathout RM, Woodman TJ. J Control Release. 2012;161:62-72.
13. Macchioni A, Ciancaleoni G, Zuccaccia C, Zuccaccia D. Chem Soc Rev. 2008;37:479-489.
14. Johnson CS Jr. Prog NMR Spectrosc. 1999;34:203-256.
15. Jerschow A, Mueller N. J Magn Reson. 1997;125:372-375.