

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (Nuclear Magnetic Resonance)

*«При нахождении на мосту сбить шаг в строю
во избежание обрушения конструкции».*

Военная мудрость



Представьте, что Вы можете залезть в органическую молекулу, стать ее любым атомом водорода и со своего «водородного» места оглядеть всех своих ближайших соседей, увидеть их расположение и проследить динамику. Именно это позволяет сделать метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) важным инструментом, который часто используют для изучения структуры в дополнение или вместо метода рентгеновской дифракции. В настоящее время выделяют две разновидности ЯМР: жидкостной и твердотельный. Первый крайне важен для определения структур белков, нуклеиновых кислот, олигосахаридов и других молекул органических веществ, которые крайне трудно или вообще невозможно закри-

сталлизовать. Метод твердотельного ЯМР, напротив, эффективен для изучения структуры стекол, аморфных веществ, полимеров и гетерогенных систем, т.е. таких объектов, для которых трудно использовать методы рентгеновской дифракции. Кроме того, методом ЯМР можно изучать взаимодействие молекул в растворе и обменные процессы в твердых телах. В последнее время твердотельный ЯМР стали использовать также для изучения наноструктурированных материалов.

Ядерный магнитный резонанс основывается на квантово-механических магнитных свойствах ядра атома. Методом ЯМР можно получить информацию о локальной структуре твердых тел в объеме и на поверхности. Однако не всегда ядро может сообщить информацию о своем окружении. Спиновое квантовое число как протонов, так и нейтронов равно $1/2$, и в зависимости от того, спарены в ядре спины этих частиц или нет, ядро может характеризоваться нулевым или ненулевым результирующим ядерным спиновым числом I . Если спины всех частиц спарены, результирующего спина у ядра нет и $I = 0$ (например, ядра ^{16}O , ^{12}C , ^{32}S), такие ядра являются «слепыми» и не могут ничего сказать о своем окружении. «Зрячими» же являются ядра, у которых $I \neq 0$ (например, ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^6Li , ^7Li , ^{51}V и т.д.). При помещении ядер с ненулевым спином в сильное магнитное поле магнитные энергетические уровни ядер расщепляются на две группы в зависимости от того, как ориентированы ядерные спины (параллельно или антипараллельно) по отношению к внешнему магнитному полю. Различие между энергиями параллельно и анти-

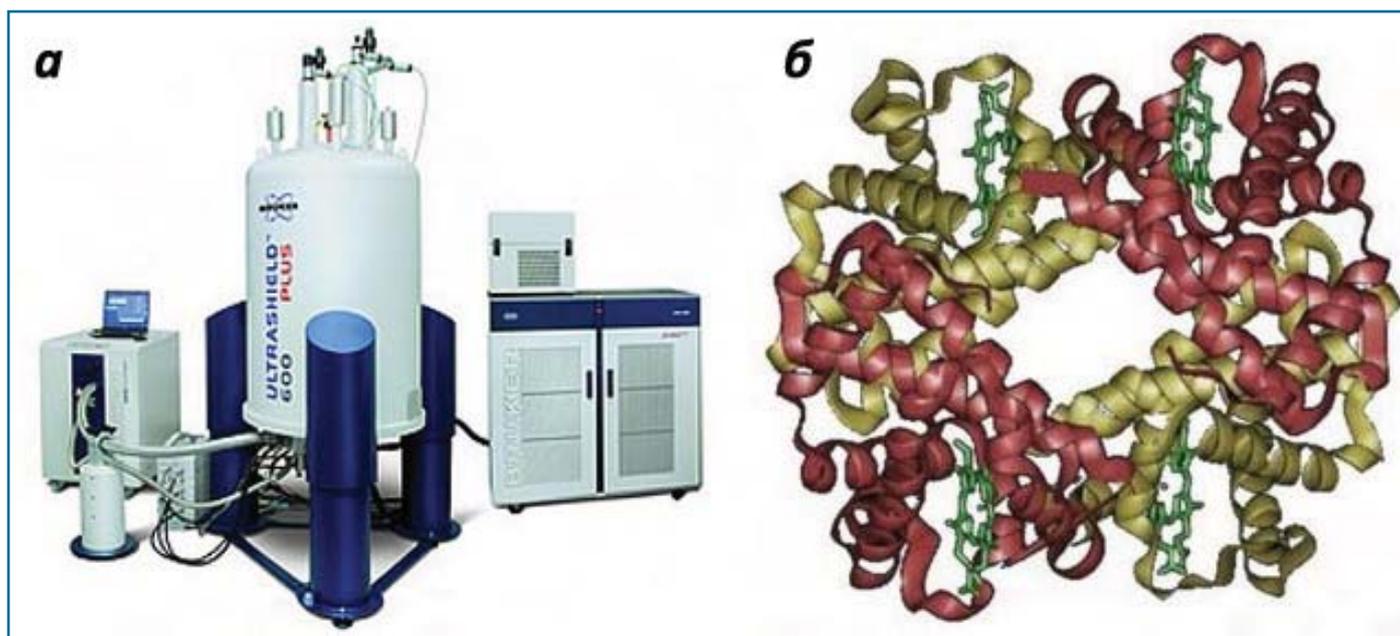


Рис. 1. ЯМР-спектрометр фирмы Bruker (а) и структура белка гемоглобина (б), определенная методом ЯМР.

параллельно ориентированных состояний спина мало и соответствует области радиочастот в электромагнитном спектре. Таким образом, ЯМР-спектрометр с рабочей частотой 500 МГц может вызывать переходы ядерных спинов. Величина изменения энергии и соответствующая частота поглощения зависят от элемента и его химического окружения. Так, атомы водорода, связанные с различными типами атомов углерода или различными функциональными группами можно отличить друг от друга, т.к. они поглощают энергию различной частоты. Для ориентирования спина ядра используются магнитные поля величиной до нескольких Тесла, а отклонение достигается с помощью возмущения электромагнитными волнами с радиочастотой. Сильные магнитные поля, используемые в методе ЯМР, достигаются с помощью сверхпроводящих магнитов (рис. 1).

ЯМР спектры твердых тел характеризуются широкими пиками, из которых нельзя извлечь структурную информацию. Однако недавно разработанная методика вращения под магическим углом, при которой образец очень быстро враща-

ют под углом $54,74^\circ$ по отношению к внешнему магнитному полю, позволяет получать спектры с узкими пиками, дающими ценную структурную информацию.

Значимость метода ЯМР была неоднократно по заслугам оценена Нобелевским комитетом. Само физическое явление ядерного магнитного резонанса было описано независимо Феликсом Блохом и Эдвардом Миллсом Перселом в 1946 году, а шестью годами позже авторы этого открытия получили Нобелевскую премию. Следующим лауреатом Нобелевской премии в этой области стал Ричард Эрнст за разработку метода ЯМР с Фурье-преобразованием, что позволило значительно сократить время съемки спектров и открыло новые возможности использования метода. Наконец, в 2002 году Нобелевская премия была вручена Курту Вютриху за исследование трехмерной структуры белка с помощью метода ЯМР.

Для исследования наноматериалов используются ЯМР-спектрометры с рабочей частотой ~ 1 ГГц. Так что если Вам загадают однажды загадку: «Гига для нано. Что это?», смело отвечайте: «Ядерный магнитный резонанс!»

Литература:

1. Derome A.E. Modern NMR Techniques for Chemistry Research. Pergamon, 1987.
2. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. С. 332–416.