

В. Т. Панюшкин, Ю. Е. Черныш,
В. А. Волынкин, Г. С. Бородин,
И. Г. Бородкина

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ



URSS

**В. Т. Панюшкин, Ю. Е. Черныш, В. А. Волынкин,
Г. С. Бородин, И. Г. Бородин**

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Ответственный редактор
д-р физ.-мат. наук, академик
Р. З. Сагдеев



URSS

МОСКВА

ББК 22.344 22.383 24.53 24.54

**Панюшкин Виктор Терентьевич,
Черныш Юрий Ефимович,
Вольнкин Виталий Анатольевич,
Бородкин Геннадий Сергеевич,
Бородкина Инна Геннадьевна**

**Ядерный магнитный резонанс в структурных исследованиях / Отв. ред.
Р. З. Сагдеев. — М.: КРАСАНД, 2017. — 352 с.**

В настоящей книге приводятся результаты главным образом собственных работ авторов по использованию метода ядерного магнитного резонанса в структурных исследованиях органических и координационных соединений за период с 70–80-х годов прошлого века по настоящее время.

Столь продолжительный период времени позволяет, на наш взгляд, проследить идеологию исследований и перспективы их развития. Основной акцент сделан на методологии исследований, приводятся примеры конкретных структурных расчетов.

Книга будет полезна химикам, физикам, биологам, работающим в области изучения строения вещества, химической кинетики, термодинамики и спектроскопии. Книга будет также полезна начинающим исследователям: студентам, аспирантам и научным работникам соответствующих специальностей.

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.
Формат 60×90/16. Печ. л. 22. Доп. тираж.

Отпечатано в ООО «Курганский Дом печати». 640022, Курган, ул. К. Маркса, 106.

ISBN 978–5–396–00746–8

© КРАСАНД, 2016

20946 ID 220600



9 785396 007468



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. СЕЛЕКТИВНАЯ МНОГОМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР	11
1.1. Виды селективных экспериментов и средства их реализации	15
1.1.1. Селективное возбуждение	15
1.1.2. Селективное подавление.....	19
1.1.2.1. Объемная дисперсия намагниченности. Стационарный метод.....	20
1.1.2.2. Предварительное насыщение.....	20
1.1.2.3. Облучение сигналов во время сбора данных	22
1.1.2.4. WEFT-методика	22
1.1.2.5. Методы, использующие импульсы большой длительности.....	25
1.1.2.6. Импульсная последовательность Редфилд 2-1-4.....	25
1.1.2.7. Импульсная последовательность Редфилд 2-1-4 с разделением по времени	26
1.1.2.8. Биноминальные импульсные последовательности	27
1.2. Селективные эксперименты ЯМР в химических исследованиях.....	29
1.2.1. Селективные одномерные эксперименты	29
1.2.2. Селективные двумерные эксперименты	52
1.2.3. Двумерные эксперименты как новый этап развития одномерных методик ЯМР	74

1.3. Методы ЯМР, использующие селективные РЧ импульсы совместно с импульсными градиентами магнитного поля	85
1.3.1. Импульсные градиенты магнитного поля.....	86
1.3.2. Селективные импульсы.....	90
1.3.3. Гомоядерные методики	95
1.3.3.1. Селективный COSY-эксперимент.....	95
1.3.3.2. Селективный TOCSY-эксперимент.....	98
1.3.3.3. Эхо-спектроскопия двойного импульсного градиента магнитного поля	101
1.3.3.4. С-С эксперименты	109
1.3.4. Гетероядерные методики	113
1.4. Применение селективной двумерной обменной спектроскопии ЯМР к изучению молекулярной динамики	128
1.5. Комбинация селективного и неселективного возбуждения в экспериментах ЯМР по выделению и отнесению спиновых систем.....	134
Литература.....	142
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ РЕКОНСТРУКЦИИ СПЕКТРОВ В МНОГОМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР	148
2.1. Метод диагонализации фильтра	149
2.2 «Односкановая» многомерная спектроскопия	151
2.3. Спектроскопия Адамара.....	157

2.4. GFT-спектроскопия	162
2.5. Метод восстановления проекций.....	166
2.5.1. Преобразование Радона	167
2.5.2. Реконструкция многомерных спектров ЯМР	169
2.5.3. Процедуры реконструкции.....	172
2.5.4. Применение методики проекции-реконструкции в ЯМР белка	176
2.6. Использование проекций для расшифровки двумерных спектров. Метод TILT	177
2.7. Метод SPEED	181
2.8. Метод максимальной энтропии	184
Литература.....	190
ГЛАВА 3. МЕТОД ПАРАМАГНИТНЫХ ДОБАВОК.....	194
3.1. Расчет индуцируемых лантаноидами сдвигов (ЛИС). Теория псевдоконтактных и контактных сдвигов	195
3.2. Разделение индуцируемых лантаноидами сдвигов (ЛИС).....	199
3.3. Ядерная магнитная релаксация в парамагнитных системах	203
3.4. Основные модели расчетов структурных параметров на основании эффектов, вызываемых ионами РЗЭ в спектрах ЯМР	204

3.5. Исследования методом ЛСР в водных растворах	210
3.6. Современные тенденции в использовании ЛСР	212
Литература	213
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИИ СПЕКТРА ЯМР. МЕТОД МАТРИЦЫ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ	216
4.1. Ядерный спиновый момент	216
4.2. Мультипликативные спиновые функции	220
4.3. Симметризованные мультипликативные спиновые функции	229
4.4. Матрица плотности	233
4.5. Описание формы линий в спектрах ЯМР с помощью спиновой матрицы плотности	246
4.5.1. Матрица плотности как оператор при описании спектров ЯМР	246
4.5.2. Уравнения Блоха	249
4.5.3. Форма линии ЯМР в сильносвязанных спиновых системах	256
4.5.4. Описание формы линий спектра ЯМР со спином, участвующим в химическом обмене	265
4.5.4.1. Внутримолекулярный обмен	265
4.5.4.2. Межмолекулярный обмен	271
4.6. Способы расчета спектров ЯМР	281
Литература	292

ГЛАВА 5. ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	294
5.1. Методы ЯМР-спектроскопии, применяющиеся для исследования комплексообразования в растворах	294
5.1.1. Анализ зависимостей наблюдаемых химических сдвигов в спектрах ЯМР от состава раствора	295
5.1.2. Анализ формы линии спектра ЯМР	298
5.2. Оценка точности определения параметров методом АПФЛ.....	300
5.3. Влияние внутримолекулярной водородной связи на равновесия в растворе	305
5.4. Влияние водородных связей на процессы комплексообразования.....	315
5.5. Изучение комплексообразования аминокислот с парамагнитными ионами в водных растворах.....	328
5.6. Особенности исследования систем со сложной схемой равновесий	334
5.7. Структура комплексов в растворе и твердом состоянии	338
Литература.....	345
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	350