

На правах рукописи

Карасев Дмитрий Валерьевич



**ОСОБЕННОСТИ ЯМР НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
В ПОЛИСАХАРИДАХ**

Специальность 02 00 04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Йошкар-Ола – 2007

Работа выполнена на кафедре физики
Марийского государственного технического университета

Научный руководитель кандидат химических наук
Грунин Леонид Юрьевич

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук
Леухин Анатолий Николаевич
кандидат физико-математических наук
Туранов Александр Николаевич

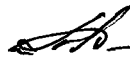
Ведущая организация Казанский государственный университет

Защита диссертации состоится 9 ноября 2007 г в 10-00 часов на заседании диссертационного совета К 212 115 03 при Марийском государственном техническом университете по адресу 424000 Республика Марий Эл, г Йошкар-Ола, пл Ленина, 3, МарГТУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Марийского государственного технического университета

Автореферат разослан 9 октября 2007 г

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук, доцент



Т В Смотрина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в настоящее время является одним из наиболее эффективных методов исследования структуры вещества. Анализ с помощью ЯМР отличается быстротой, высокой точностью, неразрушаемостью образца.

Методы протонного магнитного резонанса могут давать информацию как о химическом составе, так и о надмолекулярной структуре полимеров. ЯМР охватывает широкую область методов исследования от получения спектра в одноимпульсном эксперименте до реализации длительных многомерных экспериментов, позволяющих изучать строение и внутренние взаимодействия в образце на разных уровнях структурной иерархии. Приложениям этих методов ежегодно посвящается большой объем исследований. Большинство подобных исследований проводятся при достаточно высокой индукции постоянного магнитного поля с частотами протонного магнитного резонанса не ниже 200 – 300 МГц. Однако следует заметить, что практически все многоимпульсные методы ЯМР, традиционно реализуемые в условиях техники ЯМР высокого разрешения вполне применимы и в более слабых магнитных полях (0,3 – 1 Тесла). В данной работе приведены результаты исследования применимости некоторых многоимпульсных методов ЯМР в слабых полях для изучения структуры полисахаридов.

Целью работы является разработка подходов к анализу структуры полисахаридов с применением на ЯМР-релаксометрах современных методик, обычно используемых в ЯМР высокого разрешения.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Разработка методов моделирования сигнала ЯМР в твердотельных полимерах

2 Исследование влияния надмолекулярной структуры полисахаридов на процессы спиновой диффузии

3 Изучение двухквантовой ЯМР-релаксации в полисахаридах.

4 Исследование многоимпульсных методов усреднения диполь-дипольных взаимодействий применительно к полисахаридам

Научная новизна

Разработан подход к моделированию сигнала ЯМР в твердотельных полимерах с использованием квантовомеханического рассмотрения дипольных взаимодействий на расстояниях до 25 ангстрем и уширения спектральных линий в соответствии с формулами ван Флека при рассмотрении взаимодействия с удаленными протонами

Установлено, что к образованию центрального пика в спектре ^1H ЯМР целлюлозы приводят быстрые движения протонов в группе CH_2OH в сочетании с тепловыми колебаниями глюкопиранозного кольца

Установлена связь постоянной времени спада эффективности обращения спиновой диффузии с временами корреляции протонов кристаллической части полисахаридов

Показана зависимость параметров двухквантовой ЯМР-релаксации в полисахаридах от строения мономерного звена

Практическая значимость

Разработанные методы расчета сигнала ЯМР могут применяться для оценки параметров ЯМР-релаксации в твердотельных полимерах при проведении многоимпульсных экспериментов

Показана возможность применения импульсной последовательности Гольдмана-Шена для анализа неоднородности в ближней надмолекулярной структуре (до 100 ангстрем) полисахаридов

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах диссертации

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 1 статья в журнале, входящем в перечень ВАК, 7 статей в сборниках отчетственных научных конференций и трудах научных школ.

Апробация работы Результаты исследований по теме диссертации докладывались и обсуждались на 6,7,8,9,11,12 всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 1999 – 2002, 2004 – 2005 гг.), международной конференции Modern Development of MRI and Spectroscopy (Казань, 2001 г.), 3,4 молодежной научной школе «Актуальные проблемы магнитного резонанса» (Казань, 2000, 2001 г.), зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс» (Санкт-Петербург, 2004 г.), Всероссийских междисциплинарных научных конференциях «Вавиловские чтения» (Йошкар-Ола, 2000, 2001 г.), ежегодных конференциях Марийского государственного технического университета по итогам научно-исследовательской работы за 1999 – 2005 гг.

Содержание работы

В первой главе (обзоре литературы) кратко освещены основы метода ЯМР Рассмотрены опубликованные ранее данные по изучению полимеров методом ЯМР

Во второй главе приведены характеристики объектов исследования, экспериментальные методики и аппаратный комплекс ЯМР Объектами исследования являлись образы полисахаридов – целлюлозы, крахмала, хитина, хитозана

Измерения проводились на двух универсальных низкочастотных ЯМР спектрометрах Spin Track производства ООО «Резонансные Сис-

темы» с резонансными частотами 19 2 МГц и 42 МГц, диаметром ампулы 10 мм и длительностью 90-градусного импульса 1 9 мкс Для получения спектров ЯМР использовалось преобразование Фурье сигнала свободной индукции Все измерения проводились при комнатной температуре

Третья глава – экспериментальная, состоящая из 5 частей

В первой части проведен расчет спектра дипольных взаимодействий протонного ЯМР в поликристаллических образцах целлюлозы Взаимодействие атома его ближайшим окружением, т е с атомами, расстояние до которых от заданного атома не превышает выбранного порогового значения r_c рассчитывалось, основываясь на численном решении уравнения Лиувилля – фон Неймана для оператора плотности полученных групп спинов

Взаимодействие с удаленными атомами приводит к уширению полученных спектральных линий В качестве функции уширения использовалась гауссова функция Влияние взаимодействия с удаленными атомами на ширину спектральной линии учитывалось по формулам ван Флека При проведении расчетов для поликристалла необходимо принять во внимание тот факт, что поликристалл изотропен и кристаллики, из которых он состоит, а значит и составляющие их координационные сферы, хаотически ориентированы в пространстве Для каждого направления производится вычисление сигнала свободной индукции, и суммарный сигнал определяется как взвешенная сумма рассчитанных сигналов

Рассчитанный в приближении жесткой решетки спектр ЯМР мономерного звена целлюлозы представляет собой дублет без каких-либо следов центрального пика Для сопоставления формы спектральной линии на рис 1 представлены спектр ЯМР, теоретически рассчитанный в

приближении жесткой решетки и спектр ЯМР сухой хлопковой целлюлозы, измеренный при комнатной температуре

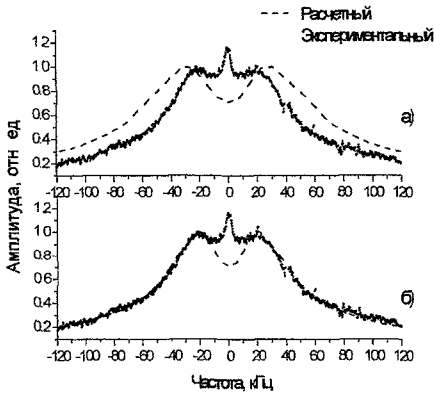


Рис 1 Расчетный спектр ЯМР для мономерного звена целлюлозы в приближении жесткой решетки и экспериментально полученный спектр ЯМР сухой целлюлозы при комнатной температуре

а) спектры в одинаковом масштабе,
б) ширина расчетного спектра уменьшена в 1 4 раза

Исходя из того, что форма спектральной линии, рассчитанной для жесткой решетки совпадает с экспериментально полученной для целлюлозы при комнатной температуре, но ширина рассчитанного для жесткой решетки спектра приблизительно в 1 4 раза больше значения, измеренного при комнатной температуре, а также сопоставляя с экспериментальными данными по температурной зависимости второго момента при низких температурах [1, 2], можно сделать вывод о том, что приближение жесткой решетки удовлетворительно описывает спектр ЯМР при температурах ниже 160 - 170 К

Наблюдаемый в спектре ЯМР целлюлозы при комнатной температуре центральный пик возникает из-за сужения спектральной линии в результате молекулярного движения

Расчет влияния молекулярного движения на спектр ЯМР проводился с применением метода молекулярной динамики Моделирование проводилось в каноническом ансамбле NVT при постоянной температуре

Начальные скорости задавались в соответствии с распределением Максвелла с помощью генератора случайных чисел. Интегрирование уравнений движений проводилось с шагом 0 001 пс. Запись конфигураций осуществляли через 1 пс (1000 шагов интегрирования). Вычисление всех средних характеристик проводилось по расчетной траектории длиной 1600 пс.

Расчет сигнала ЯМР с учетом молекулярного движения приводит для температуры 300 К к уменьшению величины второго момента в 1 58 раз, при этом вклад во второй момент протонов, связанных с атомом углерода группы CH_2OH уменьшился в 4 раза, что недостаточно для формирования узкого центрального пика. Однако малое, по сравнению с временами корреляции медленных молекулярных движений в твердом теле время наблюдения, доступное в методе молекулярной динамики не позволяет учесть медленных тепловых колебаний глюкопиранозного кольца, которые обеспечивают переориентацию оси вращения функциональных групп, и в сочетании с быстрыми движениями протонов в группе CH_2OH приводят к усреднению дипольных взаимодействий между протонами этой группы и к образованию центрального пика в спектре ЯМР. Проведенные расчеты показывают, что для случая плотной упаковки макромолекул, которая имеет место в кристаллических областях целлюлозы, молекулярное движение не приводит к образованию центрального пика. Образование центрального пика в спектре ЯМР происходит в тех областях, где возможны медленные колебания глюкопиранозных колец, входящих в состав макромолекул. Такие условия выполняются для макромолекул, находящихся на поверхности кристаллитов, а также в областях, у которых макромолекулы упакованы менее плотно, чем в кристаллитах, т.е. в дефектах кристаллитов и аморфных областях полисахаридов.

Для исследования изменений в надмолекулярной структуре, происходящих при термической обработке целлюлозы проводились измерения частотных спектров, времен спин-решеточной релаксации T_1 и скорости спиновой диффузии D в спектрах выделялся дублет жесткой фракции и центральный пик, связанный с подвижными протонами. Данный спектр не позволяет применять методики ЯМР высокого разрешения для структурного анализа, но дает возможность количественно оценивать вклады от связанной воды и протонов подвижных групп — заместителей.

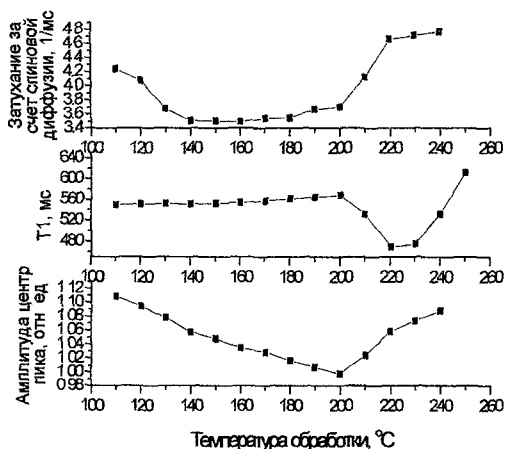


Рис 2 Зависимость параметров сигнала ЯМР от температуры обработки образцов хлопковой целлюлозы

Существенного изменения ширины центрального пика и ширины дублета спектра ПМР в исследуемом интервале температур не происходит. По измеренным спектрам образцов, подвергнутых термической обработке нами было вычислено отношение амплитуды центрального пика к амплитуде дублета жесткой фракции, что при неизменных временах спин-спиновой релаксации может являться величиной, пропор-

циональной количеству протонов в соответствующих группах

Уменьшение интенсивности центрального пика в широком интервале температур, вплоть до температуры начала деструкции мы связываем с удалением наиболее прочно связанной с целлюлозой воды, протоны которой оказываются подвижнее, чем атомы водорода глюкопиранозного кольца (за исключением относительно подвижных заместителей), поскольку в указанном интервале температур никаких деструктивных изменений на уровне глюкопиранозного кольца не происходит. Этот процесс подтвержден нами путем сравнения массы образцов до и после обработки.

Максимальное удаление связанной с целлюлозой воды происходит при температурах, близких к температуре интенсивного термического разложения целлюлозы, причем сам этот процесс «высушивания» хорошо описывается экспоненциальной функцией.

Дальнейшее повышение температуры обработки ведет к увеличению числа подвижных групп, вносящих вклад в интенсивность центрального пика спектра, и свидетельствует об интенсивном протекании на начальных этапах деструкции термоокислительных процессов с образованием подвижных карбоксильных и карбонильных групп.

Наряду с традиционной одноимпульсной спектроскопией интерес вызывают методики, основанные на изучении процессов спиновой диффузии. Коэффициент спиновой диффузии существенно зависит от ближней надмолекулярной структуры образца. Более упорядоченная структура приводит к большему значению коэффициента спиновой диффузии, что может дать полезную информацию о надмолекулярной структуре в масштабах до нескольких десятков ангстрем. Измерение коэффициента спиновой диффузии проводилось с использованием импульсной последовательности Гольдмана-Шена.

Резкий спад скорости спиновой диффузии в области температур 100 – 140 °С, где происходит удаление прочно связанной воды, говорит об ухудшении условий распространения спиновой поляризации, что, по-видимому, может быть связано с разрушением водородных мостиков. Интенсивный рост скорости спиновой диффузии, начинающийся при температуре 190 °С, свидетельствует о перестройке ближней надмолекулярной структуры в пределах нескольких десятков ангстрем. Этот факт находится в хорошей корреляции с существующими сведениями, о том, что при указанных температурах начинаются процессы уплотнения и, возможно, агломерации близлежащих полимерных цепей целлюлозы. Более масштабные процессы упорядочивания, происходящие при более высоких температурах, не могут влиять на локальную спиновую диффузию, однако хорошо проявляются в увеличении макроскопического времени спин-решеточной релаксации T_1 .

Этот результат может быть отнесен на счет уменьшения числа структурных неоднородностей полимерной решетки (вращающиеся радикалы, парамагнитные центры, дефекты кристаллитов), на которых происходит рассеивание энергии спиновой системы. Учитывая данные графика на рис. 2, говорящие в пользу увеличения количества карбоксильных групп, и информацию о спин-решеточной релаксации, можно предположить, что процессы уплотнения и агломерации полимерных цепей, могут иметь место и в неупорядоченных аморфных областях целлюлозы.

Для исследования молекулярных движений в твердых телах, происходящих с временами корреляции, лежащими в микро и миллисекундном диапазоне можно использовать эксперименты по формированию поляризационного эха вызванного частичным обращением спиновой диффузии

Измерения проводились на сухих образцах целлюлозы, хитина и хитозана. Полученные сигналы поляризационного эха в хитозане при различных значениях времени спиновой диффузии приведены на рис. 3.

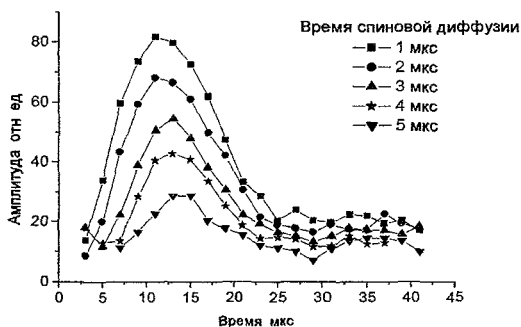


Рис. 3 Поляризационное эхо в образцах хитозана

Зависимость амплитуды поляризационного эха от времени спиновой диффузии для различных полисахаридов приведена на рис. 4. Эффективность обращения спиновой диффузии падает до нуля при временах диффузии, значительно превосходящих времена корреляции движений протонов, а спад амплитуды поляризационного эха описывает, таким образом, результирующую корреляционную функцию движений протонов решетки (рис. 4).

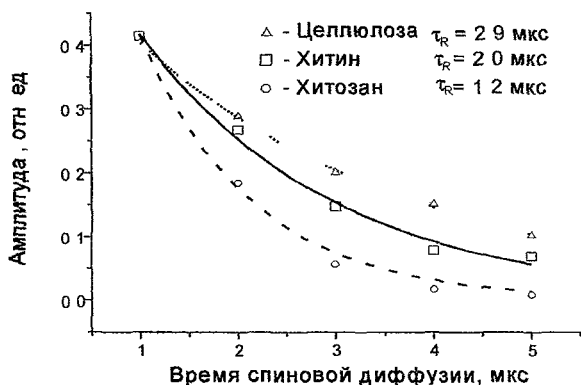


Рис. 4 Зависимость амплитуды поляризационного эха от времени спиновой диффузии для различных полисахаридов

Можно предположить, что для каждого из образцов с увеличением времени спиновой диффузии амплитуда поляризационного эха спадает по экспоненциальному закону с постоянной времени, равной усредненному эффективному времени корреляции протонов кристаллической части образца

Для рассматриваемых нами образцов полисахаридов расчет второго момента, проведенный с учетом медленных молекулярных движений согласно теории Бломбергера – Парсела – Паунда (БПП) и перевод его в T_2 для гауссовой функции дает значение $T_2=16,85$ мкс. Это соответствует времени корреляции “жесткой” фракции порядка $\tau_c = 2,4$ микросекунд и укладывается в рамки масштабов времен корреляции для внутренних осцилляций в твердом теле. Таким образом, наблюдается соответствие времен корреляции, рассчитанных с использованием второго момента спектральной линии и полученных в эксперименте по обращению спиновой диффузии

Использование многоквантовых экспериментов часто расширяет возможности ЯМР при исследовании структуры и динамических процессов в твердых телах

Видно, что в исследуемом интервале значений времени возбуждения кривые роста двухквантовой когерентности в целлюлозе достаточно точно описываются гауссовой функцией, что соответствует теоретически рассчитанной форме кривых роста двухквантовой когерентности. Экспериментальное определение амплитуды двухквантовой когерентности при малых значениях периода приготовления, где согласно расчетам наблюдается отклонение формы кривой от гауссовой не проводилось, так как при малых значениях интервалов существенное значение имеет конечная длительность импульсов, а также отклонение их формы

от прямоугольной В исследованном диапазоне температур существенных изменений в положении максимума и ширине кривой роста двухквантовой когерентности не наблюдается Это можно объяснить тем, что при этих температурах обработки, изменений на уровне глюкопиранозного кольца не происходит

Для исследования влияния структуры мономерного звена на условия возбуждения двухквантовой когерентности проводились измерения на образцах целлюлозы и хитина Кривые роста двухквантовой когерентности в абсолютно сухих образцах хлопковой целлюлозы и хитина приведены на рис 5

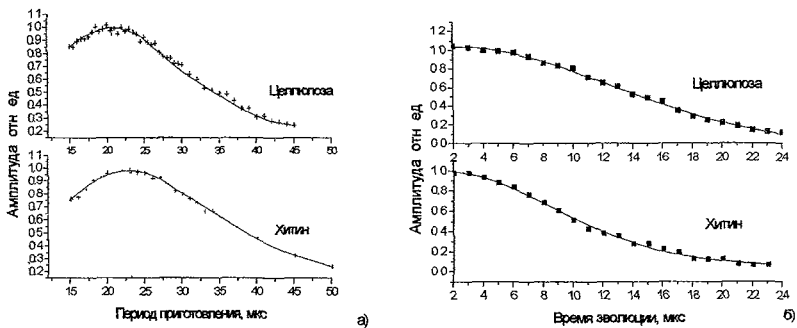


Рис 5 Кривые роста (а) и релаксации двухквантовой когерентности (б) в образцах хитина и хлопковой целлюлозы

Из полученных результатов видно, что максимум амплитуды двухквантовой когерентности в целлюлозе наблюдается при меньшем значении длительности периода приготовления, чем в хитине, при этом времена релаксации короткой компоненты ССИ, а также формы спадов, наблюдаемые в одноквантовом эксперименте практически совпадают

Ширина кривой роста двухквантовой когерентности говорит о существовании распределения констант взаимодействия Из полученных ре-

зультатов видно, что в хитине существует более широкое распределение констант спин-спинового взаимодействия. Поскольку константа спин-спинового взаимодействия для пары протонов зависит от расстояния между ними, такое распределение говорит о том, что в хитине наблюдается более широкое распределение межпротонных расстояний, что объясняется большим разнообразием функциональных групп, входящих в мономер хитина.

Таким образом, условия оптимального возбуждения двухквантовой когерентности в полисахаридах главным образом определяются структурой его мономерного звена. Изменения в надмолекулярной структуре, происходящие в процессе термической деструкции целлюлозы существенного влияния на условия возбуждения двухквантовой когерентности не оказывают.

Кривые релаксации двухквантовой когерентности получаем варьированием длительности периода эволюции при фиксированном значении длительности периода приготовления. Длительность периода приготовления определялась по положению максимума кривой роста двухквантовой когерентности и принималась равной 20 нс для хлопковой целлюлозы и 23 нс для хитина. Кривые релаксации двухквантовой когерентности в хитине и в хлопковой целлюлозе приведены на рис. 5.

Видно, что релаксация двухквантовой когерентности в хитине происходит быстрее, в то время как времена релаксации, измеренные в одноквантовом эксперименте практически совпадают. Это можно объяснить большей величиной двухквантовой составляющей в дипольном гамильтониане мономера хитина. Таким образом, исследование двухквантовой когерентности в сочетании с одноквантовыми измерениями дает возможность определять отдельные составляющие дипольного гамильтониана.

Влияние химической структуры полимера на эффективность подавления диполь-дипольных взаимодействий. Известны многоимпульсные последовательности, циклически воздействующие на спиновую систему образца, которые позволяют при идеальных параметрах эксперимента, полностью подавить диполь-дипольные взаимодействия. Однако, реальные условия, сочетающие в себе конечную длительность 90° импульса и очень короткое время T_2 , приводят к тому, диполь-дипольные взаимодействия подавляются не полностью и их можно представить в виде среднего дипольного гамильтониана, который в общем случае зависит от длительности цикла последовательности

Поскольку объекты исследования имеют малые времена спиновой релаксации, использование импульсной последовательности WHN-4 является предпочтительным из-за меньшей по сравнению с другими подобными импульсными последовательностями длительности цикла. Для всех образцов затухание поперечной намагниченности в опыте WHN-4 с хорошей точностью представляло собой сумму двух экспонент (рис 6)

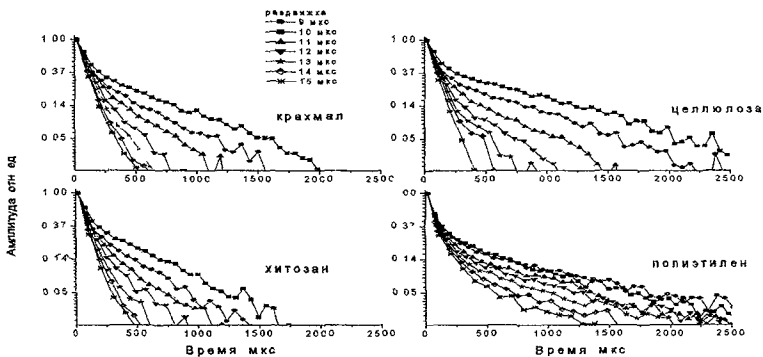


Рис 6 Затухание поперечной намагниченности при различных значениях раздвижки импульсной последовательности WHN-4

При этом короткая компонента полностью затухала за время $2 - 3 T_2$, а доля длинной компоненты уменьшалась с увеличением раздвижки τ . С увеличением раздвижки τ наблюдается рост скорости релаксации длинной компоненты T_{2eff}^{-1} . Зависимость T_{2eff}^{-1} от длительности раздвижки τ для различных исследуемых полимеров приведена на рис 3 26

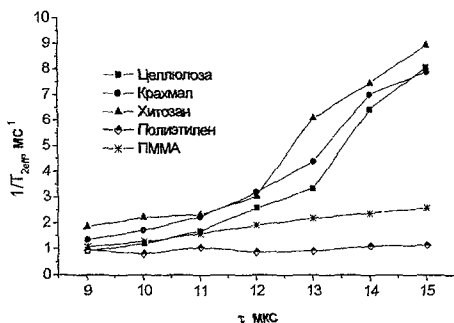


Рис 7 Зависимость скорости релаксации поперечной намагниченности от длительности раздвижки импульсной последовательности WHN-4

Для объяснения полученных результатов требуется рассмотреть поправки ненулевого порядка в разложении Магнуса

Следует отметить, что для так называемых двухспиновых систем чисто дипольная поправка второго порядка в разложении Магнуса будет равна нулю. В качестве образца, который можно рассматривать как пример двухспиновой системы нами использовался полиэтилен, поскольку диполь-дипольные взаимодействия между протонами, входящими в состав одной группы CH_2 значительно сильнее, чем со всеми остальными протонами. Таким образом, зависимость эффективной скорости релаксации в полиэтилене от периода импульсной последовательности будет обусловлена другими факторами, прежде всего неточной настройкой на резонанс и неидеальностью радиочастотных импуль-

сов. Из рис 7 видно, что увеличение скорости релаксации с увеличением периода импульсной последовательности для полиэтилена значительно меньше, чем у остальных исследуемых образцов, следовательно, основное влияние на рост скорости релаксации оказывают неусредненные дипольные поправки второго порядка в разложении Магнуса

Скорости спада поперечной намагниченности в образцах целлюлозы, крахмала и хитозана при использовании импульсной последовательности WHH-4 различаются, при этом времена релаксации короткой компоненты ССИ, а также ширина дублета спектра у этих образцов практически совпадают *Это говорит о том, что применение стробоскопического метода наблюдения поперечной ЯМР-релаксации (WHH-4) может дать принципиальный выигрыш в разрешающей способности по сравнению с классическим спадом свободной индукции*

Влияние влагосодержания на подавление дипольных взаимодействий. Для образцов хлопковой целлюлозы с различным влагосодержанием были измерены спектры протонного магнитного резонанса и затухание поперечной намагниченности при использовании импульсной последовательности WHH-4

Ширина дублета является одинаковой при всех значениях влагосодержания. При этом с ростом влагосодержания наблюдается уменьшение ширины центрального пика, что говорит об увеличении подвижности сорбированной воды, которая с ростом влагосодержания приближается по своим свойствам к свободной жидкости. Затухание поперечной намагниченности для всех образцов при использовании последовательности WHH-4 представляет собой сумму двух экспонент (рис 6). Скорость релаксации T_{2eff}^{-1} длинной компоненты при использовании последовательности WHH-4 уменьшается с ростом влагосодержания образца. У образцов с большим влагосодержанием наблюдается более слабая

зависимость скорости спада поперечной намагниченности T_{2eff}^{-1} от раздвижки τ . Связь ширины центрального пика и скорости релаксации T_{2eff}^{-1} длинной компоненты в опыте WHH-4 приведена на рис 8

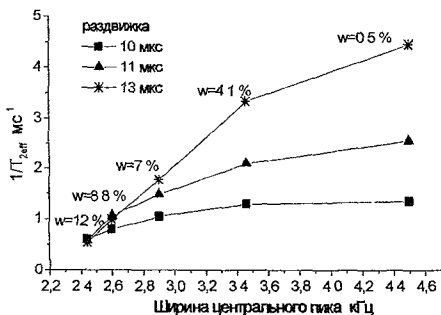


Рис 8 Связь ширины центрального пика и скорости спада поперечной намагниченности в эксперименте WHH-4 для образцов хлопковой целлюлозы с различным влагосодержанием

Видно, что при увеличении влагосодержания величина T_{2eff}^{-1} изменяется в более широких пределах, чем ширина центрального пика спектра. Это объясняется тем, что на релаксацию в эксперименте WHH-4 помимо протонов подвижных групп оказывают влияние протоны прочно связанной воды, а также протоны, связанные с ними диполь-дипольными взаимодействиями. С увеличением раздвижки между импульсами зависимость T_{2eff}^{-1} от ширины центрального пика приближается к линейной. Это говорит о том, что при значениях раздвижки более 13 мкс эффективного подавления диполь-дипольных взаимодействий не происходит.

Таким образом, при использовании многоимпульсной последовательности WHH-4 на ЯМР-релаксometре без вращения образца под «магическим» углом, происходит заметное увеличение «наблюдаемого» времени поперечной релаксации, вызванное уменьшением влияния гамма-квантов дипольных взаимодействий. Это позволяет значительно

повысить разрешающую способность релаксометра по сравнению с измерением спада свободной индукции

Эффективность подавления диполь-дипольных взаимодействий зависит от периода импульсной последовательности. Для повышения эффективности следует использовать последовательности с меньшей длительностью раздвижки между импульсами. Уменьшение длительности раздвижки главным образом ограничивается величиной мертвого времени прибора. Для эффективного подавления диполь-дипольных взаимодействий в полисахаридах мертвое время не должно превышать 8 – 9 мкс. Для таких структур, как полиэтилен и ПММА такие жесткие условия не накладываются.

Расположения протонов в мономерном звене оказывает влияние на степень подавления диполь-дипольных взаимодействий. В полисахаридах скорость спада поперечной намагниченности при использовании импульсной последовательности WHH-4 определяется главным образом величиной поправки второго порядка в разложении Магнуса. Сорбированная вода влияет на дипольные взаимодействия и при влагосодержании более 8 – 12 % представление образца с точки зрения теории ЯМР в твердом теле становится неприменимым.

Выводы

1 Численными методами рассчитана форма спектра ЯМР целлюлозы в приближении жесткой решетки. Показано, что приближение жесткой решетки удовлетворительно описывает спектр ЯМР при температурах ниже 160 – 170 К.

2 Расчетным путем с использованием методов молекулярной динамики показано, что к образованию центрального пика в спектре ЯМР приводят тепловые колебания глюкопиранозного кольца в сочетании с

быстрыми движениями протонов в группе CH_2OH

3 Установлена связь скорости спиновой диффузии протонов с изменениями в ближней надмолекулярной структуре целлюлозы в процессе термической деструкции

4 Экспериментально получен эффект обращения спиновой диффузии протонов в полисахаридах Показана связь предельных значений времен диффузии, при которых еще возможно ее обращение со значениями времен корреляции протонов кристаллических областей

5 Экспериментально получены кривые интенсивности двухквантовой когерентности в полисахаридах Показана связь положением максимума и шириной кривой роста двухквантовой когерентности с подвижностью боковых функциональных групп и распределением расстояний между протонами полисахаридов

6 Установлено влияние расположения протонов в мономерном звене на эффективность подавления диполь-дипольных взаимодействий при использовании многоимпульсных последовательностей Показано, что в полисахаридах скорость спада поперечной намагниченности при использовании импульсной последовательности WHH-4 определяется главным образом величиной поправки второго порядка в разложении Магнуса

Список цитируемой литературы

1 Froneman, S An NMR investigation of some amorphous polysaccharides / S Froneman, E C Reynhardt // J Phys D Appl Phys –(1991) – 24 – P. 387-391

2 Tang, H.R Molecular dynamics of polycrystalline cellobiose studied by solid-state NMR / H R Tang, P S.Belton // Solid State Nuclear Magnetic Resonance –(2002) – 21 – P 117-133

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1 Карасев, Д В Повышение информативности исследования ЯМР-релаксации в полимерах при помощи многоимпульсной последовательности WHH-4 / Д В Карасев, Л Ю Грунин // Заводская лаборатория – 2007 – Т 73 , №9 – С 38-43

2 Карасев, Д В Применение одноквантовой и двухквантовой ЯМР-релаксации для анализа структуры полисахаридов / Д В Карасев, Л Ю.Грунин // Материалы зимней молодежной школы "Магнитный резонанс и его приложения" – СПб, 2004 – С 86-88

3 Реализация методов двухмерной спектроскопии ЯМР в слабых магнитных полях / Л Ю Грунин, Д В.Карасев, Т В Смотрина и др // Структура и динамика молекулярных систем сб ст – Йошкар-Ола МарГТУ, 2001 – Вып VIII, Ч 2 – С 16-21

4 Импульсная спектроскопия протонного магнитного резонанса в исследовании структуры полисахаридов / Л Ю Грунин, Д В Карасев, И А Иванов, И А Николаев // Структура и динамика молекулярных систем сб ст. – М ИФХ РАН, 2000 – Вып VII – С 217-220

5 Изучение структурно-сорбционных свойств хитин-содержащих материалов из высших грибов импульсным методом ЯМР / Ф Ф Шарнина, Л Ю Грунин, Д В Карасев, Т Н Ившина // Структура и динамика молекулярных систем сб ст – Йошкар-Ола МарГТУ, 2005 – Вып XII, Ч 2 – С. 334-337

6 Протонный магнитный резонанс в изучении процессов термической деструкции целлюлозы / Л Ю Грунин, Д В Карасев, Т В Смотрина, И А Иванов // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений сб тр молодежной науч школы – Казань КГУ, 2000 – С 92-96

7 Мобильный ЯМР – экспериментальная реализация / Л Ю Грунин, В Вluetsch, Д В Карасев и др // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений сб тр молодежной науч школы – Казань КГУ, 2001 – С 73-77

8 Грунин, Л Ю Многоимпульсный ЯМР-эксперимент в твердых полимерах / Л Ю Грунин, Д В Карасев, М Т Лаптев // Труды научной конференции по итогам НИР МарГТУ Секция "Лес Экология Человек", подсекция "Молекулярная физика" Йошкар-Ола МарГТУ, 2000 – С 32-38

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными гербовой печатью, просим присылать по адресу
424000 Республика Марий Эл, г Йошкар-Ола,
пл Ленина, 3, МарГТУ, каф физики
факс (8362) 410872
Ученому секретарю диссертационного совета
Смотриной Татьяне Валерьевне

Бумага офсетная Печать офсетная
Усл п л 1,0. Тираж 100 экз Заказ № 3701

Редакционно-издательский центр
Марийского государственного технического университета
424006 Йошкар-Ола, ул Панфилова, 17