

УДК: 543.429.23:544.1

**СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР**© 2010 **О.Б. Лапина***, Д.Ф. Хабибулин, А.А. Шубин*Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 3 марта 2010 г.*

В представленном обзоре продемонстрированы возможности современных методов ЯМР спектроскопии в твердом теле в приложении к квадрупольным ядрам с полуцелым спином. Во второй части обзора приведены корреляции между параметрами ЯМР спектров квадрупольных ядер и локальным окружением ядра (для 14 ядер).

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, квадрупольные ядра, твердое тело, импульсные последовательности, параметры тензора химического сдвига и квадрупольного взаимодействия.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высокая чувствительность к тонким деталям локального окружения ядра сделали ЯМР спектроскопию в твердом теле одним из самых информативных методов в определении на молекулярном уровне строения различных материалов. Основой современных методик ЯМР спектроскопии в твердом теле является методика вращения образца под магическим углом $54,7^\circ$ (magic angle spinning (MAS)) [1]. Однако в приложении к квадрупольным ядрам (спин ядра $I > 1/2$) методики MAS для хорошо разрешенного спектра не достаточно (квадрупольные эффекты в спектрах MAS уменьшаются в ~ 2 раза). Единого алгоритма анализа спектров ЯМР квадрупольных ядер нет и быть не может, тем не менее, за последние 20—30 лет были предложены десятки методов и подходов, позволяющих определять параметры спектров ЯМР квадрупольных ядер. Каждая методика имеет свои достоинства и ограничения. Для ориентации в многообразии существующих подходов настоящей может послужить работа [2]. В представленном обзоре в краткой форме, основываясь на собственном опыте, мы продемонстрировали возможности современных методов ЯМР спектроскопии в твердом теле в приложении к квадрупольным ядрам с полуцелым спином.

Параметры, описывающие спектры ЯМР квадрупольных ядер в твердом теле

В приближении сильного магнитного поля спин-гамильтониан, описывающий взаимодействие магнитного поля со спином квадрупольного ядра ($I > 1/2$), имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_\sigma + \hat{H}_Q + \hat{H}_D, \quad (1)$$

где $\hat{H}_z = -\gamma \mathbf{B}_0 \mathbf{I}$ — гамильтониан, описывающий Зеемановское взаимодействие спина ядра I с магнитным полем B_0 ; γ — гиромагнитное отношение.

$\hat{H}_\sigma = -\gamma \mathbf{B}_0 \boldsymbol{\sigma} \mathbf{I}$ — гамильтониан, описывающий анизотропное магнитное экранирование; σ_{ij} — тензор второго ранга. На практике более удобно использовать следующие обозначения:

* E-mail: olga@catalysis.ru

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{iso}} &= \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \Delta\sigma &= \sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}} \\ \eta_{\sigma} &= \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\Delta\sigma} \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где σ_{iso} — магнитное экранирование; $\Delta\sigma$ — анизотропия магнитного экранирования; η_{σ} — параметр асимметрии магнитного экранирования; $|\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{\text{iso}}|$. В эксперименте используется шкала δ ($\hat{\delta} = \hat{I}\sigma_{\text{iso}} - \hat{\sigma}$), поэтому очень часто употребляется тензор химического сдвига (ХС) и параметры приводятся как δ_{iso} , η_{σ} , δ_{σ} .

H_Q , H_D — гамильтонианы, описывающие квадрупольные и дипольные взаимодействия. Для описания квадрупольных взаимодействий (КВ) обычно используются следующие параметры: $C_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{h}$ — константа квадрупольного взаимодействия; $\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}}$ — параметр асимметрии квадрупольного взаимодействия; Q — квадрупольный момент ядра; V_{XX} , V_{YY} , V_{ZZ} — главные компоненты тензора градиента электрического поля, причем $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$, $V_{ZZ} = \text{eq}$.

Взаимная ориентация тензоров ХС и ЯКВ описывается углами Эйлера: α , β , γ .

Диполь-дипольные взаимодействия для квадрупольных ядер, как правило, описываются шириной линии $\Delta\nu_{1/2}$.

Методы современной ЯМР спектроскопии в твердом теле

Разные зависимости анизотропии химического сдвига, квадрупольного и дипольного взаимодействий от величины приложенного поля оказываются весьма важными при анализе спектров ЯМР. Анизотропия химического сдвига (в герцевой шкале) прямо пропорциональна величине приложенного поля, в то время как квадрупольные эффекты второго порядка обратно пропорциональны полю, диполь-дипольные взаимодействия и квадрупольные эффекты первого порядка не зависят от поля. Это позволяет разумно подойти к выбору магнита и датчика для конкретного ядра: большая квадрупольная константа предполагает съемку спектров в высоких полях, большая анизотропия химического сдвига — разумную величину поля 9—11 Т, низкое гиромагнитное отношение — магнит с большим зазором и датчик с максимальным размером ротора и т.д. Выбор методики исследования зависит от величин параметров тензоров ХС и КВ, а также от соотношений между параметрами δ_{σ} и C_Q .

К наиболее признанным и распространенным методикам ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле для квадрупольных ядер с полужелтым спином следует отнести HF (high field) — высокополевые (> 15 Т) и HS (high speed) — высокоскоростные ($\nu_r > 35$ кГц) эксперименты, многоквантовую ЯМР спектроскопию MQMAS (multi quantum magic angle spinning), детальную спектроскопию сателлитов вращения SATRAS (satellite transition spectroscopy), одновременный анализ статического и MAS спектров — MASSA (static and magic angle spectra analysis), детальную спектроскопию отдельных переходов SSTMAS (satellite spectroscopy of the selected transition in MAS). Для записи статических спектров наиболее признанными стали эхо методики (solidecho и hahnecho), QCPMG (quadrupolar-carr-purcell meiboom-gill) (в различных вариантах с пошаговым изменением частоты — Speclet, WURS (wideband uniform rate smooth truncation) и с изменением заселенности уровней — RAPT (rotor-assisted population transfer)) и Nutation.

Следует отметить, что для надежности определения параметров спектров ЯМР необходимо использовать несколько методик и проводить параллельное моделирование статических и MAS спектров. Для моделирования спектров необходимо знание условий эксперимента (ν_0 , I , ν_r) и 9 параметров, описывающих спектр (δ_{iso} , δ_{σ} , η_{σ} , C_Q , η_Q , α , β , γ , $\Delta\nu_{1/2}$). Хочется акцентировать внимание читателя на важности съемки и моделирования статических спектров, это позволяет

правильно выбрать локальный минимум (набор параметров) в MAS экспериментах и определить углы Эйлера.

Статические методы (Quadrupolar echoes, QCPMG и Nutation)

Существуют две основные разновидности эхо последовательности для твердого тела называемые *solidecho* и *hahnecho* [3, 4]. В последовательности *solidecho* P_1 — τ — P_2 импульсы P_i могут отличаться от значений, кратных $\pi/2$, что, в принципе, позволяет использовать ее для получения спектров широких линий. В последовательности *hahnecho* длительности импульсов взаимосвязаны: $P_2 = 2 \times P_1$, что подразумевает использование импульсов, кратных $\pi/2$. Для ЯМР квадрупольных ядер с большим количеством переходов понятие $\pi/2$ -импульс неприемлемо, однако для одного отдельно взятого перехода, например центрального, может быть использовано вполне корректно. На практике импульсная последовательность *hahnecho* используется в спектроскопии ЯМР квадрупольных ядер в двух важных случаях: для получения спектра центрального перехода и для точного определения величины $\pi/2$ -импульса для последующего использования в более сложных многоимпульсных экспериментах в качестве фильтра n -квантовой когерентности.

Самосоном и Липпмаа [5] была разработана нутационная спектроскопия (*nutation NCS*), основанная на изменении формы линии спектра в зависимости от длительности возбуждающего импульса. Сравнение частоты нутации с частотой поля, создаваемого возбуждающим импульсом, позволяет определить параметры квадрупольного взаимодействия. Для ядер с большой величиной квадрупольной константы, когда квадрупольное взаимодействие проявляется не только в первом порядке теории возмущения, но и во втором, даже в самых высоких магнитных полях, применение НС оказывается весьма полезным, особенно в двумерном варианте.

Одним из самых популярных статических методов в последнее время стал метод QCPMG [6], в котором стандартная *solidecho* последовательность повторяется сериями π -импульсов m раз (рис. 1, а). Образующийся в результате "трамвай" эхо спектров после Фурье-преобразования превращается в спектр равнорасположенных линий (типа MAS) с огибающей соответствующей статическому спектру. В качестве примера на рис. 1, б приведен ^{93}Nb QCPMG спектр La_3NbO_7 , полученный в поле 21 Т. В настоящее время метод QCPMG широко используется для исследования ядер с низким гиромангнитным отношением, с низким природным содержанием изотопа, в системах с очень большой квадрупольной константой. В последнем случае приме-

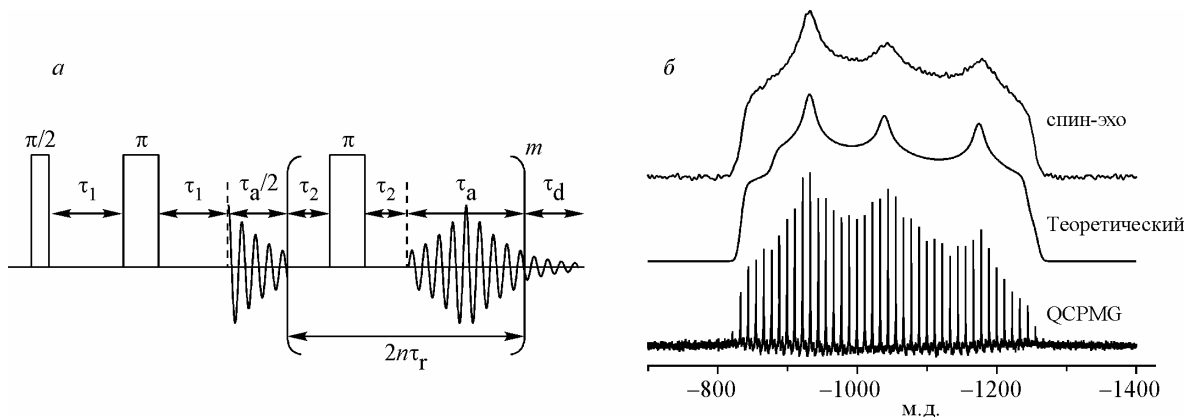


Рис. 1. Схема импульсной последовательности QCPMG (а):

π и $\pi/2$ — длительность импульсов; τ_1 , τ_2 , τ_a — задержки между импульсами; τ_r — период вращения образца (в MAS эксперименте); m и n — целые числа; τ_d — спад остаточной индукции. В QCPMG-MAS добавляются условия синхронизации импульсов с вращением ротора: $\tau_1 = \tau_r - \tau_{\pi/2}$, $2n\tau_r = \tau_a + 2\tau_2 + \tau_{\pi}$.

ЯМР ^{93}Nb спин-эхо спектры La_3NbO_7 , полученные в поле 21 Т (б).

Для теоретического спектра использовали параметры: $C_Q = 49$ МГц, $\eta_Q = 0,275$, $\delta_{\text{iso}} = -968$ м.д., $\delta_{\sigma} = -113$ м.д., $\eta_{\sigma} = 0,69$, $\alpha = 50$, $\beta = 27$, $\gamma = 72^\circ$

няются варианты пошагового QCPMG эксперимента Speclet, WURST и с увеличением заселенности уровней RAPT.

Вращение образца под магическим углом MAS, высокоскоростной HSMAS, детальная спектроскопия сателлитов вращения SATRAS

Основной целью использования методики MAS (вращение образца под магическим углом) является сужение взаимодействий первого порядка по теории возмущений (диполь-дипольное взаимодействие, анизотропия магнитного экранирования, первый порядок квадрупольного взаимодействия). Небольшие по сравнению с шириной спектра величины скорости вращения образца приводят к появлению боковых полос от вращения (сателлиты вращения). Вращение с разными скоростями позволяет определить изотропный сдвиг (линия, положение которой не меняется при изменении скорости вращения образца). Наиболее точно изотропный сдвиг определяется при максимально возможной скорости вращения. В настоящее время имеются датчики со скоростями вращения 35—70 кГц (HSMAS). Высокая стабильность вращения позволяет получать спектры с хорошо разрешенными сателлитами вращения, которые содержат информацию о параметрах спин-гамилтониана.

Методика анализа интенсивностей боковых полос вращения центрального и сателлитных переходов SATRAS позволяет рассчитывать 8 независимых параметров спин-гамилтониана [7—10]. Для возможности надежного определения восьми параметров нужно иметь как можно больше точек, т.е. скорость вращения образца должна быть как можно меньше. Поскольку исходными данными для SATRAS являются интегралы полос вращения, то основным условием возможности использования данного анализа является такое разрешение линий, при котором с достаточно хорошей точностью можно рассчитать интегралы всех боковых полос. В качестве примера анализа спектра по методике SATRAS на рис. 2 показан спектр MAS ЯМР ^{51}V соединения V_2O_5 , спектр интегральных интенсивностей боковых полос и расчетный спектр, полученный из анализа спектра интегральных интенсивностей.

Комбинация MAS и QCPMG позволяет существенно повысить возможности MAS спектроскопии для ядер с большой квадрупольной константой. В QCPMG-MAS эксперименте используется та же последовательность, что и для статических спектров, только необходимо синхронизировать вращение ротора с задержками между импульсами: $\tau_1 = \tau_r - \tau_{\pi/2}$, $2n\tau_r = \tau_a + 2\tau_2 + \tau_L$.

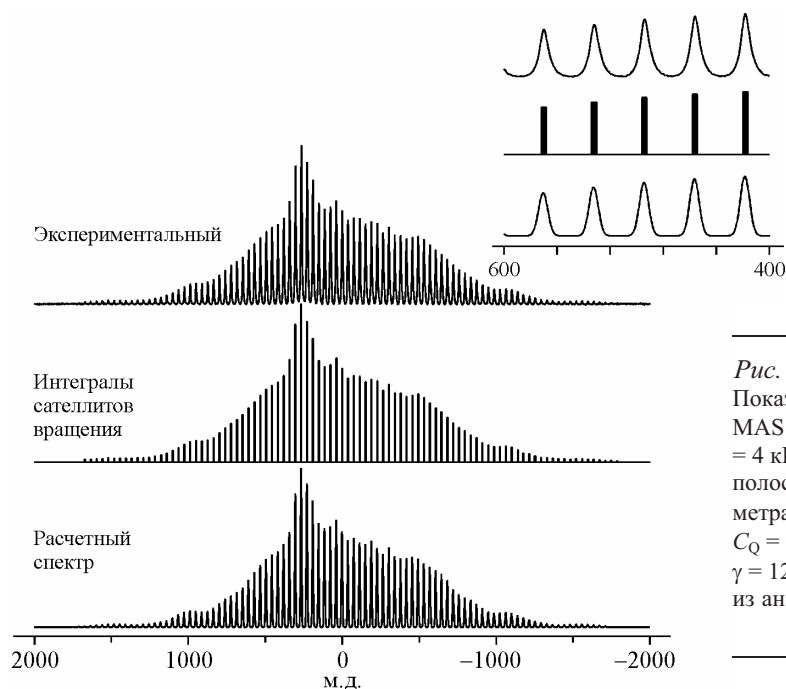


Рис. 2. Демонстрация методики SATRAS. Показаны экспериментальный спектр ^{51}V MAS ЯМР V_2O_5 на частоте 105,2 МГц, $\nu_r = 4$ кГц; спектр интегральных интенсивностей боковых полос вращения и расчетный спектр с параметрами: $\delta_{\text{iso}} = 0$ м.д. $\delta_{\sigma} = 636$ м.д., $\eta_{\sigma} = 0,11$, $C_Q = 0,799$ МГц, $\eta_Q = 0,21$, $\alpha = 140$, $\beta = 127$, $\gamma = 125^\circ$, $\Delta\nu = 0,37$, $\nu_r = 4$ кГц, полученными из анализа спектра интегральных интенсивностей

Т а б л и ц а 1

Квадрупольный сдвиг $\delta^{(2)}(m)$ и ширина линии Δm боковых полос для ядра со спином 9/2 [12]

m	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
$\Delta m/\Delta (m = 1/2)$	1	0,764	0,055	-1,125	-2,778
$\delta^{(2)}(m)/\delta^{(2)}(m = 1/2)$	1	0,625	-0,5	-2,375	-5

Спектроскопия отдельных переходов SSTMAS

Ширина $\Delta(m)$ и сдвиг $\delta^{(2)}(m)$ полос вращения для различных квадрупольных переходов, согласно Самосону [11], определяются следующими выражениями:

$$\delta^{(2)}(m) = \frac{3}{40} \frac{C_Q^2}{\nu_0^2} \frac{I(I+1) - 9m(m-1) - 3}{I^2(2I-1)^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right),$$

$$\Delta(m) = \frac{3}{128} \frac{C_Q^2}{\nu_0^2} \frac{6I(I+1) - 34m(m-1) - 13}{I^2(2I-1)^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right),$$

где I — спин ядра; m — спиновое квантовое число, $m = 1/2$ представляет центральный переход, $m = 3/2$ представляет сателлитный переход между $m = \pm 1/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, и т.д. Относительные сдвиги сателлитных переходов по отношению к центральному переходу для спина $I = 9/2$ указаны в табл. 1.

Интересно, что для $I = 9/2$ сателлитный переход $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ имеет наименьшую ширину (0,055 по отношению к центральному переходу). Что касается сдвига, то только для $m = 3/2$ сателлитного перехода сдвиг имеет тот же знак, что и центральный переход. Эти два эффекта оказываются базовыми при оценке величины квадрупольной константы из спектров MAS по методике SSTMAS (spinning sidebands analysis of the selected transitions) ($\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и ($\pm 1/2 \leftrightarrow -1/2$) [13]. Величина квадрупольной константы, которая может быть определена из спектров, лежит в области 15—50 МГц (при 9,4 Т) и 20—160 МГц (при 21,14 Т). В реальном спектре форма линии также зависит и от параметра асимметрии η_Q . Моделирование всех переходов в MAS спектре, проведенное с учетом этих двух эффектов, позволяет надежно определять C_Q , η_Q и δ_{iso} (рис. 3).

MASSA

Метод был предложен А.А. Шубиным [14] и предполагает одновременный анализ формы линий статических и MAS спектров центрального перехода. При этом в MAS спектре анализируют форму и интенсивность сателлитов вращения. Для анализа привлекают несколько спектров MAS, полученных с различными скоростями. Параметры находят автоматически и проходят несколько итераций по отношению к экспериментальным спектрам. Метод MASSA позволяет анализировать очень сложные спектры, обусловленные как большой величиной анизотропии химического сдвига, так и значительными величинами квадрупольных констант (рис. 4).

MQMAS

Метод многоквантовой спектроскопии квадрупольных ядер при вращении под магическим углом (multiple quantum magic angle spinning MQMAS) впервые был предложен в 1995 г. [15, 16]. Это двумерный эксперимент, позволяющий рефокусировать спиновую систему за период t_1 во время второго периода свободной прецессии kt_1 . Для достижения этого необходимо изменить частоту переходов между двумя периодами, что достигается путем изменения порядка когерентности. Так, многоквантовая когерентность, соответствующая симметричному переходу $+m \rightarrow -m$, эволюционирует за время t_1 , затем она конвертируется в детектируемую одноквантовую когерентность за время kt_1 . Учитывая, что время релаксации многоквантовой когерентности пропорционально порядку когерентности, время накопления трехквантового спектра

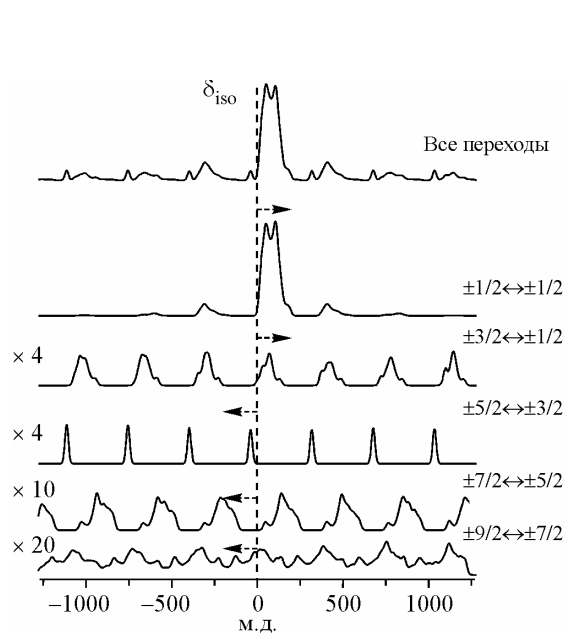


Рис. 3. Теоретический спектр MAS ЯМР для ядра $I = 9/2$ на частоте 97,77 МГц с параметрами $C_Q = 23$ МГц, $\eta_Q = 0,35$, $\delta_{iso} = -963$ м.д., $\delta_\sigma = 180$ м.д., $\eta_\sigma = 0,56$, $\alpha = 24$, $\beta = 22$, $\gamma = 78^\circ$, $\nu_r = 30$ кГц.

Показаны спектры переходов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, $\pm 9/2 \leftrightarrow \pm 7/2$) и спектр всех переходов (суммарный)

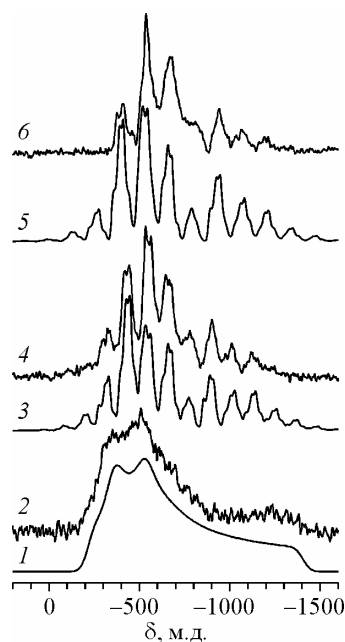


Рис. 4. Пример методики MASSA.

Экспериментальные и теоретические спектры центрального перехода ^{51}V ЯМР катализатора VO_x/TiO_2 в поле 9,4 Т: 1 — теоретический спектр; 2 — экспериментальный эхо спектр; 3 — теоретический MAS спектр при $\nu_r = 12,2$ кГц; 4 — экспериментальный MAS спектр при $\nu_r = 12,2$ кГц; 5 — теоретический MAS спектр при $\nu_r = 14,1$ кГц; 6 — экспериментальный MAS спектр при $\nu_r = 14,1$ кГц. Последовательные итерации позволили определить следующие параметры: $C_Q = 14,7$ МГц, $\eta_Q = 0,59$, $\delta_\sigma = 650$ м.д., $\eta_\sigma = 0,02$, $\delta_{iso} = -611$ м.д., $\alpha = 20$, $\beta = 62$, $\gamma = 42^\circ$

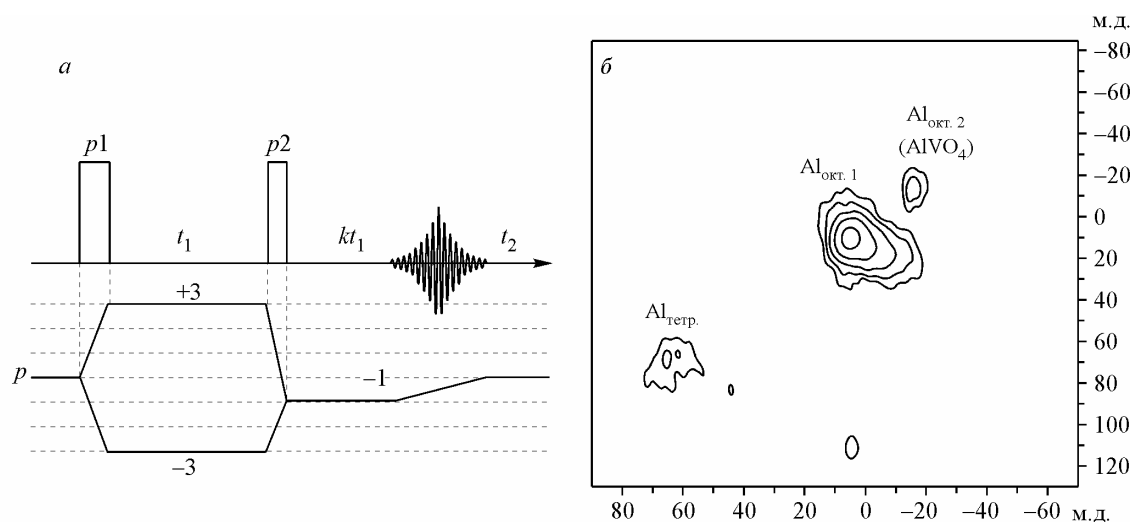


Рис. 5. Схема 3QMAS эксперимента (а).

Импульсом $p1$ возбуждается трехквантовая когерентность ($p = \pm 3$), которая эволюционирует в течение t_1 , затем импульсом $p2$ переводится в одноквантовую когерентность ($p = -1$), которая эволюционирует в течение периода kt_1 (k определяется спином ядра), после чего тензор четвертого ранга квадрупольного взаимодействия рефокусируется и записывается спад свободной индукции за время t_2 .

^{27}Al 3QMAS ЯМР спектр катализатора $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в поле 9,4 Т, скорость вращения 15 кГц (б)

увеличивается в 3^3 раз. Для получения двумерного спектра требуется от 32 точек значения периода эволюции. Таким образом, получение двумерного многоквантового спектра требует значительного приборного времени. Простые оценки показывают, что одномерный спектр, накапливаемый за 60 с, в случае 3QMAS эксперимента займет порядка 10 ч (рис. 5).

Т а б л и ц а 2

Методики ЯМР в твердом теле для квадрупольных ядер с полуцелым спином

Возможности метода, его преимущества	Ограничения	Ссылка
1	2	3
<p>MAS — Magic Angle Spinning (вращение под магическим углом) HSMAS — High Speed высокоскоростной MAS при $\nu_r > 30$ кГц Метод эффективен для усреднения анизотропии различных спиновых взаимодействий: диполь-дипольного взаимодействия, анизотропии химического экранирования, ядерного квадрупольного взаимодействия (в первом порядке). Особенно полезен (при использовании высоких скоростей вращения и сильных магнитных полей) для определения магнитных ядер, находящихся в неэквивалентных позициях</p> <ul style="list-style-type: none"> — увеличение разрешения и чувствительности; — точное определение химического сдвига 	<ul style="list-style-type: none"> — нагрев образца; — определение <i>только</i> химического сдвига 	[1, 17, 18]
<p>SATRAS — SATellite TRAnsition Spectroscopy — детальная спектроскопия спутников вращения Метод позволяет в случае малой константы ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) (т.е. когда центральный и боковые ЯМР переходы не проявляют характерных особенностей второго порядка по ЯКВ) получать полную информацию о тензорах ЯКВ и ХС (включая их взаимную ориентацию). Это достигается компьютерным моделированием интенсивностей вращательных спутников для боковых ЯМР переходов, подверженных влиянию ЯКВ в первом порядке теории возмущений</p> <ul style="list-style-type: none"> — одномерный эксперимент; — точное определение значений тензоров химического сдвига и ЯКВ 	<ul style="list-style-type: none"> — требует точной установки магического угла; — применим только для небольших значений квадрупольной константы и малой дисперсии параметров 	[9, 10, 19—21]
<p>MASSA — Magic Angle Spinning and Static spectra Analysis — комбинированный анализ MAS и статических (одноимпульсных или спин-эхо) ЯМР спектров Метод был предложен для полного определения параметров тензоров ХС и ЯКВ в случае значительных квадрупольных эффектов второго порядка, когда наблюдается только один центральный ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) ЯМР переход. В ряде случаев возможно использовать MASSA, даже тогда, когда SATRAS или MQMAS неприменимы.</p> <ul style="list-style-type: none"> — одномерный эксперимент; — оценка значений тензоров химического сдвига и ЯКВ, определение распределения параметров ЯМР спектров 	<ul style="list-style-type: none"> — вычислительная трудоемкость 	[13, 14, 21, 22]
<p>MQMAS — Multiple-Quantum Magic Angle Spinning — многоквантовый MAS Позволяет в некоторых случаях устранить квадрупольное уширение второго порядка, используя двумерные ЯМР эксперименты с коррелированными много- и одноквантовыми спиновыми когерентностями. Из анализа положения пиков вдоль частотных осей F_1 и F_2 могут быть определены истинный изотропный химический сдвиг и комбинации параметров, связанные с эффектами ЯКВ второго порядка</p> <ul style="list-style-type: none"> — двумерный эксперимент; — определение химического сдвига и ЯКВ; — определение распределения параметров 	<ul style="list-style-type: none"> — только для сильного ЯКВ; — длительное время эксперимента; — потеря чувствительности 	[15, 16, 21, 23—30]

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3
SSTMAS — Analysis of Selected Satellite Transitions in MAS spectra — спектроскопия отдельных переходов — одномерный эксперимент; — точное определение значений тензоров химического сдвига и ЯКВ	— применим только для переходов $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ при спине ядра $I = 9/2$; — невозможность применения при наличии распределения параметров	[13, 21, 31]
QCPMG (Carr-Purcell Meiboom-Gill) — статический метод серии эхо последовательностей для центрального перехода и его варианты: Specler и WURST (wideband uniform rate smooth truncation) — QCPMG с пошаговым изменением частоты RAPT (rotor-assisted population transfer) с увеличением заселенности уровней QCPMG-MAS — метод серии эхо последовательностей для центрального перехода в MAS спектре — позволяет получать правильную форму линии центрального перехода даже для очень больших квадрупольных констант, применим для ядер с низким гиромагнитным отношением и низким природным содержанием изотопа; — одномерный эксперимент	— сложная настройка импульсов	[6, 32—38]
Nutation — нутационная спектроскопия статических и MAS спектров основана на изменении формы линии в зависимости от длительности возбуждающего импульса, более информативна в двумерном варианте — позволяет определить величину квадрупольной константы и разделить неэквивалентные позиции	— оценка параметров тензора ХС только на качественном уровне	[5]
DOR — Doble Rotation — одновременное вращение, DAS — Dynamic Angle Spinning — попеременное вращение под двумя углами (под магическим, усредняющим анизотропию ХС, диполь-дипольное уширение и КВ первого порядка, и под углом, усредняющим квадрупольные эффекты второго порядка) — очень наглядные методы, применимы для анализа спектров с сопоставимыми параметрами тензоров ХС и КВ, позволяют разделять неэквивалентные позиции в сложных спектрах. Классика ранних работ	— низкие скорости вращения, нестабильность вращения, очень хрупкая механика. В настоящее время практически не используются	[39]

Методика MQMAS широко используется в случаях больших значений констант квадрупольного взаимодействия и/или суперпозиции линий с близкими химическими сдвигами и различными константами ЯКВ.

Наибольшей популярностью пользуется трехимпульсная последовательность с добавленным селективным $\pi/2$ импульсом для центрального перехода, который служит для фильтрации сателлитных переходов, пропуская только центральный (zero quantum filter), что позволяет избавиться от большого числа сателлитов вращения квадрупольных переходов, которые возбуждаются под действием второго импульса.

Выше (табл. 2) коротко суммированы возможности, преимущества и недостатки наиболее распространенных методов высокого разрешения в твердом теле в приложении к квадрупольным ядрам с полуцелым спином.

Обычно для надежности определения параметров ЯМР спектров используют несколько методов, достоверность полученных параметров проверяют моделированием спектров. В качестве примера на рис. 6 показаны ^{93}Nb ЯМР спектры соединения BiNbO_4 , спектры получены в различных полях, с различными скоростями вращения. Для анализа спектров привлекали методики SATRAS (спектр А), SSTMAS (спектры А), 3QMAS (спектр Г), полученные параметры

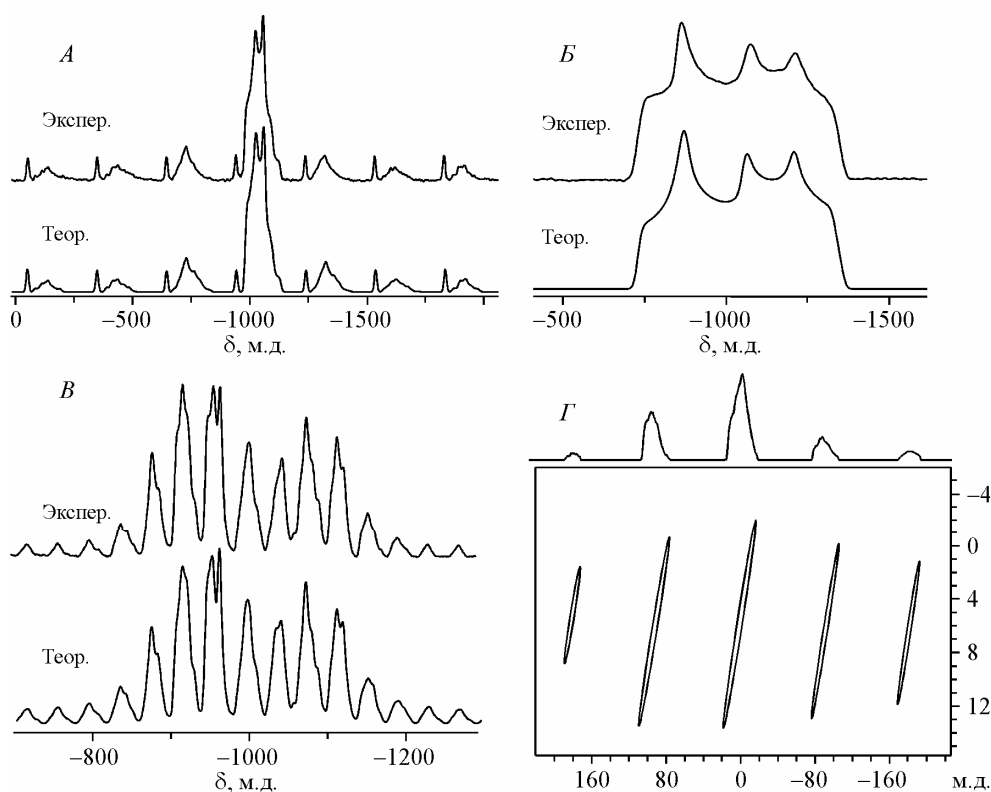


Рис. 6. ^{93}Nb ЯМР спектры соединения BiNbO_4 в поле:

A — MAS 30 кГц в поле 9,4 Т; B — статический в поле 21 Т; B — MAS 30 кГц в поле 21 Т; Γ — 3QMAS 30 кГц в поле 9,4 Т. Теоретические спектры рассчитаны для параметров: $C_Q = 23$ МГц, $\eta_Q = 0,35$, $\delta_{\text{iso}} = -963$ м.д., $\delta_\sigma = 150$ м.д., $\eta_\sigma = 0,56$, $\alpha = 24$, $\beta = 22$, $\gamma = 78^\circ$

использовали для моделирования. Статический спектр B позволил определить углы Эйлера. Из рисунка видно, что расчетные спектры очень хорошо совпадают с экспериментальными, это говорит об очень высокой точности определения параметров ЯМР спектров.

ЯМР ПАРАМЕТРЫ И КОРРЕЛЯЦИИ

Важным моментом в развитии метода ЯМР твердого тела квадрупольных ядер является установление связи между строением локального окружения ядра и параметрами его ЯМР спектров. В простейшей форме эта задача реализуется как "отпечатки пальцев", когда создается обширная база параметров ЯМР спектров для конкретного ядра для соединений с известной структурой, которая позволяет выявить корреляции между параметрами ЯМР спектров и какими-то специфическими характеристиками локального окружения ядра. Существует замечательная монография [40], в которой достаточно подробно собраны ЯМР данные для большого количества ядер и систем, полученные до 2002 г. К сожалению, книга малодоступна для российского читателя, тираж ее невелик, и, кроме того, за последние годы появились новые интересные результаты. В данном обзоре мы постарались в очень сжатой форме представить корреляции между параметрами спектров ЯМР и строением локального окружения ядра для наиболее изученных квадрупольных ядер. Эти данные могут быть полезны при исследовании новых систем, а также дать представление о ЯМР параметрах для малоизученных ядер.

В первой части обзора было показано, что из спектров ЯМР квадрупольных ядер в настоящее время достаточно надежно можно определять следующие параметры (δ_{iso} , δ_σ , η_σ , C_Q , η_Q , α , β , γ , $\Delta\nu_{1/2}$). Параметры тензора КВ (C_Q , η_Q) характеризуют градиент электрического поля в месте нахождения ядра и могут быть оценены методом DFT [41]. Строение локального окружения

Ядра со спином 3/2

Изотоп	Эталон	Методика	ЯМР параметр	Ссылка
^7Li	LiCl(aq)	MAS, SEDOR, REDOR	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, M_2$	[43—45]
^9Be	BeO(s)	MAS	$\delta_{\text{iso}}, \delta_\sigma, \eta_\sigma, C_Q, \eta_Q$	[46]
^{11}B	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	MAS, SATRAS, MQMAS,	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[47, 48]
^{23}Na	NaCl(aq)	MAS, Nutation, MQMAS, SATRAS	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[45, 49—51]
^{33}S	CS_2	HF, MAS, RAPT-QCPMG	δ_{iso}, C_Q	[37, 52]
$^{35/37}\text{Cl}$	NaCl(aq)	HF, HS MAS, WURST-QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[36]
^{39}K	KCl(aq)	HF, HS MAS, QCPMG	C_Q, η_Q	[45, 53]
^{63}Cu	CuCl	WURST-QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[54]
^{71}Ga	$\text{Ga(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	HS MAS, WURST-QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[55, 56]
^{75}As	AsF_6^-	Spikelet-QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[35]
$^{79/81}\text{Br}$	RbBr(aq)	HF, HS MAS, WURST-QCPMG	C_Q, η_Q	[36]
^{87}Rb	RbCl(aq)	HF, HS MAS, WURST-QCPMG	C_Q, η_Q	[38, 45]
^{137}Ba	$\text{BaCl}_2\text{(aq)}$	MAS	C_Q, η_Q	[57]

ядра (природа и количество атомов в первой координационной сфере, симметрия и искажение полиэдров, образующих первую координационную сферу, ассоциация полиэдров, строение второй координационной сферы и т.д.) отражается в параметрах тензора ХС ($\delta_{\text{iso}}, \delta_\sigma, \eta_\sigma$); в настоящее время единственным надежным источником оценки этих параметров является эксперимент. Весьма перспективными видятся GIPAW расчеты параметров тензора ХС [42]. Тем не менее экспериментальные корреляции не потеряют своей значимости и при достаточно успешном развитии расчетных методов.

В периодической таблице Менделеева 32 изотопа имеют спин 3/2, 22 — 5/2, 18 — 7/2 и 8 — 9/2 (всего 80 изотопов с полуцелым спином), в представленном обзоре мы остановимся лишь на 15.

В табл. 3—5 и 7 представлены изотопы с полуцелым спином, наиболее подходящие методики ЯМР для каждого изотопа, параметры спектров ЯМР, характеристичные для данного ядра, и ссылки на базовые или последние ЯМР работы по данному ядру.

Литий, натрий, калий, рубидий. Интересно, что почти все щелочные металлы (за исключением ^{133}Cs , у которого $I = 7/2$) имеют изотопы со спином 3/2. Природное содержание изотопов ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K достаточно велико (92,5, 100 и 93,1 %), у ^{87}Rb несколько меньше (27,9 %), резонансная частота высокая у ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb (155,5, 105,8, 130,9 МГц в поле 9 Т) и очень низкая у ^{39}K (18,7 МГц), диапазон химических сдвигов невелик, хотя и возрастает с увеличением атомного номера ядра (т.е. в ряду $^7\text{Li} \rightarrow ^{23}\text{Na} \rightarrow ^{39}\text{K} \rightarrow ^{87}\text{Rb}$), тем не менее в полях 9—11 Т форма линии всех упомянутых ядер определяется квадрупольными эффектами. Для определения параметров тензора ХС (рис. 7) спектры ЯМР как на низкочастотном ^{39}K , так и на высокочастотных ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb следует измерять в высоких полях (21 Т).

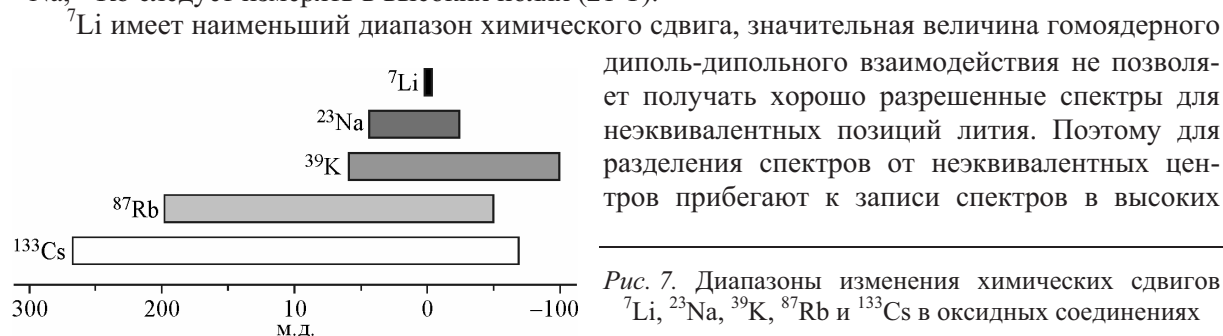


Рис. 7. Диапазоны изменения химических сдвигов ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb и ^{133}Cs в оксидных соединениях

магнитных полях, либо проводят эксперименты на изотопе ${}^6\text{Li}$ ($I = 1$), у которого эти уширения значительно меньше. В спектрах ${}^{7,6}\text{Li}$ ЯМР оксидных соединений наблюдается зависимость величины изотропного сдвига от числа атомов кислорода в первой координационной сфере. Так, в силикатах лития с увеличением числа атомов кислорода в первой координационной сфере LiO_x от $x = 3$ до 6 изотропный сдвиг смещается в сильное поле от 1,4 до $-0,8$ м.д. [40]. Диапазоны сдвигов зависят от электроотрицательности элемента В и различаются в силикатах, карбонатах, фосфатах. ЯМР ${}^7\text{Li}$ нашел широкое применение при исследовании строения стекол. Различные модели строения стекол были выявлены в литий-силикатных и литий-боратных системах: сильное кластерирование катионов, характерное для одномерной канальной структуры, имеет место в силикатных стеклах. В боратных стеклах равномерное распределение катионов лития и строгая линейная зависимость $M_2({}^7\text{Li}-{}^6\text{Li})$ от концентрации лития подтверждают кольцевую модель строения боратных стекол [43]. Присутствие LiF в стеклах $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO}$ сопровождается изменением строения трехмерной сетки стекла, при этом трехкоординированные единицы бора переходят в четырехкоординированные. ЯМР ${}^7\text{Li}$ нашел активное применение в исследовании литий-ионных батарей. *In situ* MAS и статические эксперименты позволили впервые в режиме реального времени определить структурные изменения силиконовых электродов в литий-ионных батареях [44].

Диапазон химических сдвигов натрия ${}^{23}\text{Na}$ существенно превышает литиевый, однако значительная величина квадрупольного взаимодействия не позволяет получать хорошо разрешенные спектры для неэквивалентных позиций Na. Для идентификации неэквивалентных центров, как правило, применяют методы MQMAS, HС, ранее привлекали методики DOR, DAS, однако в настоящее время эти столь сложные в техническом плане методы практически не используются. Более разумно для увеличения разрешения спектра проводить измерения в высоких полях. Изотропный химический сдвиг ${}^{23}\text{Na}$, в первую очередь, определяется природой атомов в ближайшем окружении натрия. Для оксидных соединений из разных групп (силикаты, бораты, германаты, гафнаты, карбонаты) были обнаружены корреляции между изотропным сдвигом в спектрах натрия и средним расстоянием Na—O: так, в силикатах $\delta_{\text{iso}}(\text{м.д.}) = -67 (\text{Na—O, \AA}) + 179$, в германатах $\delta_{\text{iso}}(\text{м.д.}) = -47 (\text{Na—O, \AA}) + 130$, боратах $\delta_{\text{iso}}(\text{м.д.}) = -144 (\text{Na—O, \AA}) + 366$, в карбонатах $\delta_{\text{iso}}(\text{м.д.}) = -66 (\text{Na—O, \AA}) + 159$ [40].

Весомый вклад ЯМР ${}^{23}\text{Na}$ спектроскопия внесла в понимание строения стекол [45, 50], цеолитов [49], минералов [58]. На основании распределения катионов натрия в силикатных и боратных стеклах были предложены различные модели строения стекол. В цеолитах определены места локализации натрия. В соответствии с ранними работами полагали, что в дегидратированном цеолите NaY натрий может занимать только центры типа II, применение 2D MQMAS позволило установить три неэквивалентные позиции натрия [51].

Диапазон изменения изотропного химического сдвига ${}^{39}\text{K}$ небольшой < 150 м.д. (от 60 до -80 м.д.), C_Q меняется от 0 до 3 МГц, δ_c достигает 50 м.д. Даже в полях 21 Т форма линии в спектрах ${}^{39}\text{K}$ ЯМР обусловлена квадрупольными эффектами второго порядка [53]. Тем не менее возможность определения параметров тензоров ХС и КВ в полях 21 Т делает метод весьма перспективным для исследования строения стекол, мезопористых систем и других материалов.

Диапазон изменения химического сдвига у ${}^{87}\text{Rb}$ больше, чем у предыдущих ядер, $C_Q \sim 15$ МГц, для разделения линий от нескольких неэквивалентных центров Rb используют методику MQMAS, статические спектры получают методом QCPMG и его пошаговым вариантом WURST-QCPMG. К настоящему времени накопленного экспериментального материала пока еще не достаточно для установления корреляций между параметрами спектров ЯМР ${}^{87}\text{Rb}$ и строением локального окружения ядра.

Бор. Природное содержание изотопа ${}^{11}\text{B}$ достаточно велико (80,42 %), абсолютная чувствительность высокая. Малое время релаксации позволяет накапливать спектры с очень малыми задержками, это делает метод самым чувствительным в определении содержания бора (точность 10 м.д.).

В оксидных соединениях бор присутствует в тетраэдрическом окружении BO_4 или в тригональном BO_3 . Линии от тетраэдрического бора с $\delta_{\text{iso}} = 2 - 4$ м.д. и $C_Q = 0 - 0,5$ МГц, как правило, значительно уже, чем от тригонального с $\delta_{\text{iso}} = 12 - 19$ м.д. и $C_Q = 2,3 - 2,5$ МГц [47]. Благодаря такой чувствительности ЯМР ^{11}B широко используется для исследования борсодержащих стекол и цеолитов. Наличие в бор-силикатных стеклах корреляции $\delta(\text{BO}_3) = -0,057M + 18,6$ (где M — мольная доля силикагеля) указывает на равномерное распределение BO_3 в силикатной решетке [59]. По величине δ_{iso} можно различать кольцевые (17,4 м.д.) и некольцевые (13,7 м.д.) BO_3 центры [60]. Увеличение доли силикагеля также сопровождается ростом доли тетраэдрических центров BO_4 [40, 48].

Хлор, бром, сера. Оба изотопа $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ имеют близкие магнитные моменты, их ларморовские частоты отличаются на 20 %. Квадрупольные уширения второго порядка для ^{37}Cl несколько меньше, чем у ^{35}Cl , но содержание последнего существенно больше. В результате абсолютная чувствительность ^{35}Cl выше в 5 раз, поэтому ЯМР исследования проводятся на ^{35}Cl . Большая величина квадрупольной константы (до 80 МГц) предполагает привлечение для исследований высоких магнитных полей. Даже в поле 21 Т спектр определяется квадрупольными эффектами второго порядка. Для записи спектров используют WURST-QCPMG. В 2009 г. опубликован фундаментальный обзор по ЯМР на изотопах $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ и ^{127}I , в котором собраны все имеющиеся на настоящий момент ЯМР данные на этих ядрах, в соответствии с которыми квадрупольная константа для терминальных атомов хлора существенно больше (40,80 МГц), чем для мостиковых (23 МГц) [36]. Изотропный химический сдвиг Cl в хлоридах меняется от -110 до 250 м.д., при этом величина сдвига практически не зависит от M . Наибольшая величина анизотропии (500 м.д.) была выявлена в InCl_3 . Перхлораты сдвинуты относительно хлоридов на 1000 м.д. в слабое поле, однако разница в сдвигах 15 перхлоратов не превышает 20 м.д. [36]. На примере изучения водородных связей Cl в пептидах, гидрохлоридах, фармацевтических полиморфах и гидратах авторы показывают перспективы применения метода ЯМР ^{35}Cl для изучения полиморфизма. Данные по ЯМР $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ и ЯМР ^{127}I очень скудные и перспективы не столь радужные в сопоставлении с хлором.

ЯМР ^{33}S исследования крайне скудны, это обусловлено низким гиромагнитным отношением, низким природным содержанием изотопа (0,76 %) и значительным квадрупольным моментом. Основными методами исследования являются WURST-QCPMG и RAPT-QCPMG [37, 52]. Параметры ЯМР ^{33}S спектров опубликованы всего для нескольких сульфатов и сульфидов. Как для сульфатов, так и для сульфидов форма линии обусловлена квадрупольными эффектами второго порядка, при этом в сульфатах независимо от типа катиона наблюдаются одинаковые спектры со сдвигом от 320 до 330 м.д. Линии спектров сульфидов несколько уже и демонстрируют зависимость изотропного химического сдвига от катиона (от 290 для BaS до -350 м.д. для Li_2S).

Т а б л и ц а 4

Ядра со спином 5/2

Изотоп	Эталон	ЯМР методика	Параметр	Ссылка
^{17}O	H_2O	HF, HS MAS, MQMAS, DOR, DAS	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[61—63]
^{25}Mg	$\text{MgSO}_4(\text{aq})$	HF, HS MAS, QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[64, 65]
^{27}Al	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	MAS, MQMAS, Nutation	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[49, 50, 66]
^{47}Ti	TiCl_4	HF, HS MAS, QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, \delta_\sigma, C_Q, \eta_Q$	[67, 68]
^{55}Mn	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	HF, HS MAS, MQMAS, QCPMG	$\delta_{\text{iso}}, \delta_\sigma, C_Q$	[69]
^{67}Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$	HF, HS MAS	$\delta_{\text{iso}}, \delta_\sigma, C_Q$	[70, 71]
^{91}Zr	Cp_2ZrBr_2	HF, HS MAS, QCPMG	C_Q, η_Q	[64, 72]
^{95}Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{aq})$	HF, HS MAS	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[73, 74]

Кислород. Кислород является самым распространенным элементом на земле (62,5 ат.%), это ясно отражает его особую значимость для ЯМР спектроскопии. С точки зрения ЯМР, кислород не лучшее ядро, имеется только один магнитный изотоп ^{17}O , процентное содержание которого очень низко — 0,037 %, квадрупольный момент невелик, но чувствительность по отношению к ^1H очень мала и составляет 10^{-4} . Тем не менее в 1983 г. М.А. Федотов опубликовал первый спектр ЯМР ^{17}O в MgO на естественном содержании изотопа и открыл эпоху ЯМР ^{17}O в твердом теле [61].

В настоящее время ЯМР ^{17}O является одним из ключевых методов в определении строения кислородсодержащих материалов: стекол, минералов, цеолитов, пористых систем и т.д. В 2006 г. Эшбрук и Смит опубликовали обзор по современным возможностям ЯМР ^{17}O в твердом теле [63]. В обзоре подробно обсуждены методики записи и обработки спектров, собраны и обобщены основные результаты. Мы не будем пересказывать этот фундаментальный труд и ограничимся лишь перечислением наиболее важных, с нашей точки зрения, моментов в ЯМР ^{17}O .

ЯМР ^{17}O эксперименты в твердом теле, как правило, проводятся на обогащенных образцах, для одномерных спектров ионных оксидов используется 20%-е обогащение, для двумерных экспериментов необходимо обогащение на 35—45 %. Структурная особенность кислорода заключается в многообразии неэквивалентных центров в структуре даже весьма простых соединений, поэтому для разделения спектров от неэквивалентных позиций необходимо проведение исследований в высоких магнитных полях с высокими скоростями вращения с применением методик MQMAS, DOR (в настоящее время применяется крайне редко, но первые классические работы получены с применением DOR).

Диапазон химических сдвигов ^{17}O весьма велик — от 0 до 1000 м.д., квадрупольная константа может достигать 12 МГц и зависит от ковалентности связи М—О, оценить примерную величину C_Q можно следующим образом: $C_Q(\text{МГц}) = -0,203I(\%) + 14,78$ (I — ионность связи М—О по Полингу).

Достаточно хорошо разрешенные спектры MAS могут быть получены для ионных оксидов, иногда даже на природном содержании изотопа. Например, в спектрах MgO, CaO наблюдаются очень узкие резонансные линии, кислород в оксидах может иметь до пяти типов координационных центров, при этом с увеличением координационного числа изотропный сдвиг смещается в сильное поле. Многообразие кислородных центров хорошо прослеживается на столь простом объекте как аморфный анатаз TiO_2 , в котором было выявлено несколько координационных типов OTi_x : для $x = 2$ линия наблюдается при 650—850 м.д., для $x = 3$ при 450—650 м.д., для $x = 4$ при 250—450 м.д., для $x = 5$ в области < 250 м.д. (общий диапазон ХС ~ 800 м.д.). С уменьшением x наблюдается увеличение анизотропии, наиболее искаженными оказываются центры с $x = 2$ (анизотропия 650 м.д.) [75].

Для исследования гидроксильных групп и их реакционной способности эффективны эксперименты по кросс-поляризации. В соответствии с литературными данными, C_Q в гидроксильных группах ~ 6 —8 МГц, диапазон химического сдвига варьирует от -20 до 30 м.д. для Mg—O—H, 40—50 м.д. для Al—O—H, 60—80 м.д. для Ca—O—H.

Величина изотропного химического сдвига ЯМР ^{17}O в соединениях типа A_xBO_y определяется поляризующей силой иона В: в титанатах спектр наблюдается при 372—564 м.д., в цирконатах при 298—376 м.д., в гафнатах при 237—332 м.д. Спектры MQMAS ЯМР ^{17}O смешанных оксидов позволяют надежно разделять мостиковые атомы кислорода типа X—O—Y, X—O—X и Y—O—Y. Например, в системе TiO_2 — SiO_2 наблюдаются линии от OTi_3 (550 м.д.), OTi_4 (380 м.д.) и от Si—O—Ti (280 м.д.) и Si—O—Si (40 м.д.). При этом линия от Si—O—Si определяется преимущественно квадрупольными эффектами второго порядка и сужается в высоких полях, в то время как линия от Si—O—Ti определяется как анизотропией химического сдвига, так и квадрупольными эффектами второго порядка; в этом случае преимущества высокого магнитного поля позволяют выявить два неэквивалентных центра Si—O—Ti. Корреляционные зависимости величины квадрупольной константы от угла X—O—Y, от типа катиона, радиуса, электроотрицательности для разного типа соединений позволяют из спектров ЯМР ^{17}O опреде-

лять наличие связи между элементами, угол X—O—Y, соотношение между различными центрами, т.е. выявлять тонкие детали строения сложных систем [62, 76].

Молибден. Из-за присутствия квадрупольного взаимодействия и низкого гирромагнитного соотношения, приводящих к уменьшенной чувствительности и низкой резонансной частоте ЯМР ^{95}Mo , в твердом теле практически не применяется для исследования неорганических материалов. Даже при напряженности магнитного поля 11,7 Т резонансная частота изотопа ^{95}Mo составляет всего 32 МГц, так что существенные искажения спектра вызывает акустический звон. Однако ^{95}Mo не является полностью неблагоприятным для ЯМР. Естественное содержание изотопа (15,9 %) сравнимо с широко исследуемыми ядрами, такими как ^{29}Si , время продольной релаксации составляет от нескольких секунд до нескольких минут. Таким образом, применение ЯМР молибдена в твердом теле возможно даже при умеренной величине магнитного поля с использованием изотопного обогащения или особой импульсной последовательности, а от акустического звона можно избавиться, применяя последовательность с квадрупольным эхом.

В соединениях с тетраэдрической координацией молибдена с общей формулой $A_n\text{MoO}_4$ кислородная упаковка и координационное число для катионов варьируются, что приводит к разнообразию возможных структур [77]. Тем не менее общей для всех структур является решетка, состоящая из тетраэдров MoO_4^{2-} и катионных полиэдров. ЯМР ^{95}Mo спектры молибдатов щелочных металлов характеризуются резонансом в узкой области химических сдвигов (δ_{iso}) между -17 и -34 м.д. В $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ наблюдается идеальная лоренцева форма линии, мономолибдаты лития и калия демонстрируют характерное расщепление, связанное с квадрупольными эффектами второго порядка, с одинаковыми параметрами квадрупольного взаимодействия (C_Q, η), отражающими одинаковое искажение координационных тетраэдров Mo в данных соединениях. Молибдаты двухвалентных металлов $A(\text{II})\text{MoO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$) кристаллизуются с одинаковой структурой типа шеелита со значительным искажением координационного тетраэдра MoO_4^{2-} . Это приводит к большому диапазону химических сдвигов в 153 м.д. Более того, наблюдается значительное уширение за счет квадрупольных эффектов второго порядка.

Увеличение координации Mo до максимального значения приводит к ассоциации октаэдров в компактные полианионные структуры [73]. Такие октаэдры могут иметь сильные отклонения от идеальной структуры в зависимости от способа ассоциации. Спектральные характеристики октаэдрически координированных атомов Mo значительно отличаются от тетраэдрических мономолибдатов. Во-первых, они занимают значительный диапазон химических сдвигов (от 200 до -100 м.д.), включающий и сдвиги тетраэдров Mo: $\text{Mo}_{\text{тетр}}$ и $\text{Mo}_{\text{окт}}$ невозможно отличить только по химическим сдвигам. Во-вторых, они проявляют гораздо менее отчетливые формы линий, что связано с большим количеством возможных соединений октаэдров MoO_6^{6-} , приводящим к разнообразию углов и длин связей в координационном октаэдре.

Тем не менее очевидно, что метод ЯМР ^{95}Mo будет развиваться в качестве стандартного метода исследования строения слабо сформированных молибдатов, например, таких, как нанесенные молибдаты, применяемые в катализе.

Т а б л и ц а 5

Ядра со спином 7/2

Изотоп	Эталон	ЯМР метод	Параметр	Ссылка
^{43}Ca	$\text{CaCl}_2(\text{aq})$	HF, HS MAS	$\delta_{\text{iso}}, \delta_{\text{с}}, C_Q, \eta_Q$	[78, 79]
^{45}Sc	$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$	MAS, SSTMAS	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[22, 80]
^{51}V	VOCl_3	MAS, HS MAS, SATRAS, MASSA	$\delta_{\text{iso}}, \delta_{\text{с}}, \eta_{\text{с}}, C_Q, \eta_Q$	[21, 81, 82]
^{59}Co	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	HS MAS, SATRAS	$\delta_{\text{iso}}, \delta_{\text{с}}, \eta_{\text{с}}, C_Q, \eta_Q$	[83—85]
^{133}Cs	$\text{CsCl}(\text{aq})$	MAS, SATRAS	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[45, 86, 87]
^{139}La	$\text{LaCl}_3(\text{aq})$	HF, HS MAS, QCPMG	C_Q, η_Q	[88, 89]

Ванадий. Высокая чувствительность (0,38 по отношению к ^1H), высокое естественное содержание изотопа (99,750 %) и малая величина электрического квадрупольного момента делают метод ЯМР на ядре ^{51}V уникальным для исследования строения локального окружения атомов ванадия. Локальное окружение магнитного ядра в значительной мере влияет на величины параметров взаимодействий спин-гамильтониана. Для ядра ^{51}V характерны константы ЯКВ в пределах до 10 МГц [21, 82], наиболее часто встречающиеся значения лежат в области от 2 до 6 МГц. Анизотропия химического сдвига ядра ^{51}V обычно не превышает 1000 м.д., чаще всего встречаются значения в пределах 100—500 м.д. Таким образом, в спектрах ^{51}V основные эффекты обусловлены анизотропией химического сдвига и первым, а иногда и вторым порядком ядерного квадрупольного взаимодействия. Методики SATRAS, MASSA, SSTMAS, solideocho, высокоскоростной MAS (35—70 кГц) оказываются наиболее информативными для ядра ванадия. MQMAS в силу большой анизотропии ванадия и малых величин ЯКВ мало применим для ванадия, хорошие результаты были получены только для соединений с несколькими ванадиевыми центрами с величиной квадрупольной константы больше 1 МГц и анизотропией меньше 100 м.д., например для AlVO_4 .

Большое число ЯМР ^{51}V исследований посвящено определению ЯМР параметров для индивидуальных ванадиевых соединений с известной структурой (в [21] приведена таблица с ЯМР параметрами для 150 индивидуальных соединений ванадия). Анализ этих данных позволил установить детальную корреляцию между параметрами спектров ЯМР ^{51}V и локальным окружением ванадия, позволяющую идентифицировать в настоящий момент до восьми различных координационных типов VO_x полиэдров: ванадий в слабоискаженном изолированном тетраэдре (тип Q^0), ванадий в сильно искаженном тетраэдрическом окружении, связанный с соседними тетраэдрами двумя мостиковыми атомами кислорода (тип Q^2); ванадий в тетрагональной бипирамиде; ванадий в тетрагональной пирамиде; ванадий в тригональной пирамиде; ванадий в окружении типа V_2O_5 (искаженная октаэдрическая или тригональная бипирамида). В табл. 6 представлены параметры тензора химического сдвига и квадрупольного взаимодействия, характерные для указанных типов ванадиевых полиэдров.

На рис. 8 показана корреляция между параметрами анизотропии и асимметрии тензора ХС для различных типов координационного окружения ванадия. Очевидно, что на основании этой корреляции можно определить три типа тетраэдрического окружения ванадия — Q^0 , Q^1 и Q^2 , однако различить ванадиевые центры в пирамидальном координационном окружении не представляется возможным. Такие центры можно различить, используя корреляцию между эффективным значением δ_{\perp} ($\delta_{\perp} \sim 1/2 (\delta_1 + \delta_2)$), δ_i — компоненты тензора химического сдвига) и константой КВ (C_Q) для случая больших значений анизотропии химического сдвига ($200 \text{ м.д.} < \delta_{\sigma}$) и $\eta_{\sigma} < 0,6$.

Т а б л и ц а 6

Типы центров VO_x , которые возможно распознать при помощи ЯМР ^{51}V

Тип центра	δ_{σ} , м.д.	η_{σ}	$-\delta_{\perp}$, м.д.	C_Q , МГц	Параметр
Тетраэдр Q^0	<100			0—6	δ_{σ} , η_{σ}
Тетраэдр Q^1	100—200	0,1—0,9		2,5—10	δ_{σ} , η_{σ}
Тетраэдр Q^2	200—500	0,6—0,8		2—7	δ_{σ} , η_{σ}
Неаксиальные ассоциаты VO_5 и VO_6	200—400	0,3—0,6		3,5—6	δ_{σ} , η_{σ}
Изолированный октаэдр VO_6 и тетрагональная VO_5 пирамида	>700	0—0,1	200—350	0—2	δ_{σ} , η_{σ} , δ_{\perp} , C_Q
Ассоциированные пирамиды VO_5 и VO_6	200—400	0—0,2	200—400	2—3	δ_{σ} , η_{σ} , δ_{\perp} , C_Q
3D ассоциированные октаэдры VO_6	300—400	0—0,2	200—350	3—4	δ_{σ} , η_{σ} , δ_{\perp} , C_Q
Тригональная пирамида VO_4	400—500	0—0,2	400—500	1—4	δ_{σ} , η_{σ} , δ_{\perp} , C_Q

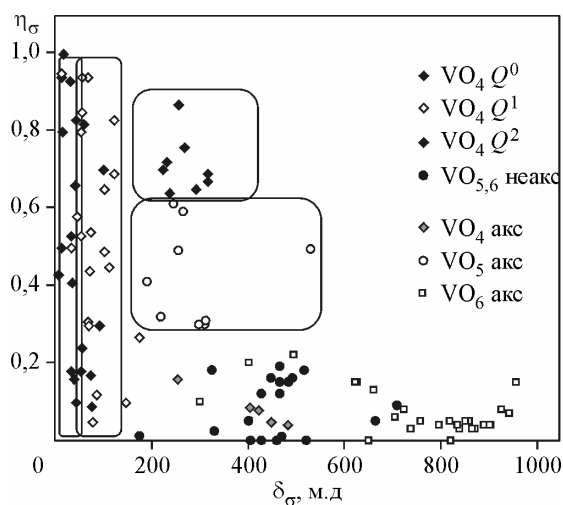


Рис. 8. Корреляция между параметрами анизотропии δ_σ и асимметрии η_σ тензора химического сдвига на ядре ^{51}V для различного координационного окружения

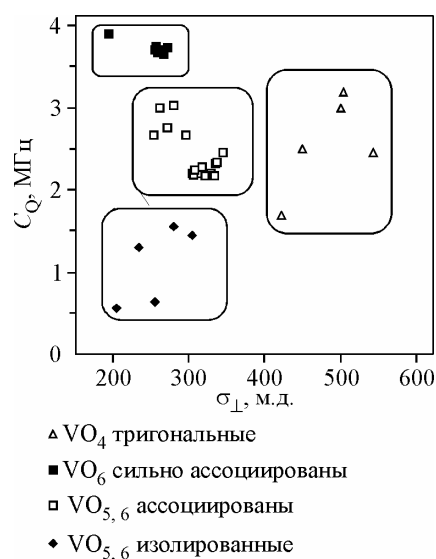


Рис. 9. Корреляция между значением δ_\perp и константой C_Q квадрупольного взаимодействия для ванадия в пирамидальном кислородном окружении ($200 \text{ м.д.} < \delta_\sigma$ и $\eta_\sigma < 0,6$)

На рис. 9 показана корреляция между константой квадрупольного взаимодействия C_Q и перпендикулярной компонентой тензора химического сдвига δ_\perp . Отметим, что для изолированных пирамид характерны достаточно большие значения анизотропии ХС, тогда как для ассоциированных они несколько меньше. Для тетраэдров наблюдается противоположная ситуация: малая анизотропия характерна для изолированных тетраэдров, с увеличением степени ассоциации анизотропия растет.

Отмеченные корреляции оказались весьма полезными и успешно используются для исследования строения ванадийсодержащих систем, в том числе и катализаторов. В последнее время метод ЯМР ^{51}V стал активно привлекаться для исследования биологических объектов [81].

Цезий. 100 % природное содержание изотопа ^{133}Cs , высокая абсолютная чувствительность, очень маленький квадрупольный момент, большой диапазон химических сдвигов (300 м.д.) делают ядро ^{133}Cs самым привлекательным из всех ядер щелочных металлов. Несмотря на столь хорошие характеристики и кажущуюся простоту применения ЯМР ^{133}Cs спектроскопии интерпретация спектров ЯМР ^{133}Cs неоднозначна. Цезий имеет почти заполненную электронную оболочку, небольшие изменения ближайшего окружения Cs приводят к значительному изменению величины химического сдвига. Например, в $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в спектре MAS ЯМР ^{133}Cs наблюдается 10 линий от десяти неэквивалентных атомов цезия, причем для большинства атомов цезия эти различия обусловлены незначительными изменениями во второй координационной сфере. Достаточно хорошая корреляция между изотропным сдвигом и строением локального окружения цезия наблюдается в оксидном окружении. Так, в ванадатах в ряду $\text{Cs}_3\text{VO}_4 \rightarrow \text{Cs}_2\text{V}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CsVO}_3 \rightarrow \text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \rightarrow \text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ изотропный сдвиг меняется от -8 до -72 м.д., при этом в ближайшем координационном окружении цезия находится от 8 до 20 атомов кислорода, увеличивается также и число атомов ванадия во второй координационной сфере цезия [87]. В сульфатах с увеличением числа атомов кислорода в первой координационной сфере и серы во второй координационной сфере сдвиг изменяется от 100 м.д. до 0.

Скандий. Потенциальные возможности ЯМР ^{45}Sc достаточно велики, природное содержание изотопа 100 %, гиромангнитное отношение сопоставимо с ^{13}C , квадрупольный момент средний, абсолютная чувствительность 0,3 по отношению к ^1H . Тем не менее количество работ ЯМР ^{45}Sc очень ограничено. В соответствии с имеющимися данными диапазон изменения хи-

Т а б л и ц а 7

Ядра со спином 9/2

Изотоп	Эталон	ЯМР метод	Параметр	Ссылка
^{87}Sr		HF, QCPMG	C_Q, η_Q	[90]
^{93}Nb	NbCl_5 в CH_3CN	HS MAS, SSTMAS, HF, QCPMG, MQMAS	$\delta_{\text{iso}}, C_Q, \eta_Q$	[13]
^{209}Bi	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в HNO_3	HF, WURST-QCPMG	C_Q (70—260 МГц), η_Q	[91]

мического сдвига для оксидных соединений скандия составляет ~ 200 м.д. (от 160 до -50 м.д.), квадрупольная константа меняется от 1 до 25 МГц.

Сводная таблица параметров ЯМР ^{45}Sc спектров для 14 оксидных соединений скандия представлена в работе [22]. Сопоставление ЯМР параметров спектров со структурными данными позволяет установить корреляцию между изотропным сдвигом и координационным числом: для шестикоординированного скандия ScO_6 диапазон химических сдвигов лежит в области от 170 до -10 м.д., для ScO_8 — от 0 до -60 м.д.

Ниобий. Несмотря на высокую чувствительность ядра (0,482 по отношению к ^1H) ЯМР ^{93}Nb практически не используется для исследования строения ниобийсодержащих систем, что связано с большим спином ядра и с достаточно большим квадрупольным моментом. Недавно нами было показано, что при использовании сверхвысоких магнитных полей, сверхвысоких скоростей вращения образца метод ЯМР ^{93}Nb может быть весьма эффективным для исследования ниобиевых систем. Измерения спектров ЯМР ^{93}Nb в магнитных полях (9 и 21 Т) в статических условиях и при вращении образца под магическим углом до 35 кГц с использованием современных твердотельных методик ЯМР (Solidecho, SATRAS, DQ-STMAS и методики SSTMAS для переходов ($\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$)) позволили получить ЯМР параметры тензора химического сдвига и квадрупольного взаимодействия для большого числа соединений ниобия с известной структурой. Таблица с параметрами ЯМР ^{93}Nb спектров для 29 индивидуальных соединений опубликована в [13] и для 38 соединений в [21].

Из сопоставления ЯМР параметров со структурными данными были установлены следующие корреляции между параметрами ЯМР спектров и локальным окружением ядра ниобия в оксидных системах.

Для четырехкоординированных центров NbO_4 изотропные химические сдвиги (с поправкой второго порядка) лежат в области $-650 \dots -950$ м.д., квадрупольная константа $C_Q > 70$ МГц.

Для пятикоординированных центров NbO_5 изотропный химический сдвиг изменяется в пределах от -920 до -990 м.д., квадрупольная константа C_Q варьирует от ~ 10 до 50 МГц, анизотропия $\delta_\sigma \sim 200$ м.д.

Для шестикоординированных центров NbO_6 изотропный сдвиг δ_{iso} изменяется от -900 до -1300 м.д., квадрупольная константа C_Q варьирует от 1 до 100 МГц, анизотропия δ_σ меняется от 0 до 300 м.д. Область сдвигов $-900 \dots -1000$ м.д. — типична для кубической симметрии. Для центров NbO_6 с некубической симметрией ^{93}Nb изотропный химический сдвиг зависит от ионно-ковалентного характера связи $\text{NbO}_x\text{—MO}_y$. При увеличении ковалентности связи $\text{NbO}_x\text{—MO}_y$ при переходе от М (1+, 2+, 3+) к М (4+, 5+) ^{93}Nb изотропный сдвиг сдвигается в сильное поле.

Величина квадрупольной константы для шестикоординированных центров зависит от симметрии и может варьироваться в очень широких пределах. Анизотропия химического сдвига

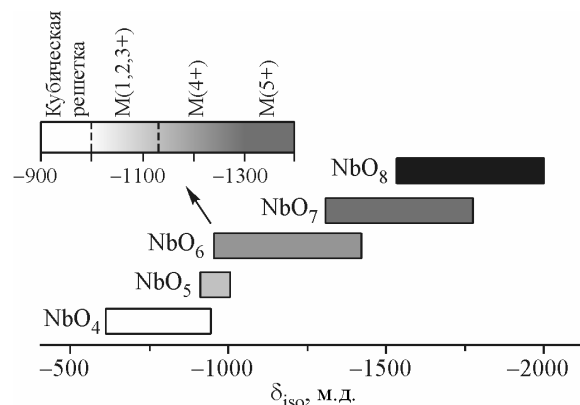


Рис. 10. ЯМР ^{93}Nb шкала химического сдвига для NbO_x полиэдров

для NbO_x, как правило, невелика и хорошо выражена лишь в присутствии гетероатомов в первой координационной сфере, например O и F.

Для семикоординированных ниобиевых центров изотропный сдвиг наблюдается в области —1200...–1600 м.д., а для восьмикоординированных он еще более сдвинут в сильное поле, более –1500 м.д.

На основании этих данных была предложена шкала химического сдвига для ЯМР ⁹³Nb в неорганических ниобиевых соединениях (рис. 10). Эта шкала важна для дальнейших исследований различных ниобиевых систем, включая катализаторы.

Авторы выражают искреннюю благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (10-03-00667) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G. // Nature. – 1958. – **182**. – P. 1659.
2. Duer M.J. // Solid-state NMR spectroscopy : principles and applications. – Malden, MA: Blackwell Science, 2002.
3. Man P.P., Duprey E., Fraissard J. et al. // Solid State Nucl. Magn. Res. – 1995. – **5**. – P. 181 – 188.
4. Man P.P. // Phys. Rev. B: Condens. Mat. – 1995. – **52**, N 13. – P. 9418 – 9426.
5. Samoson A., Lippmaa E. // Phys. Rev. B: Condens. Mat. – 1983. – **28**, N 11. – P. 6567 – 6570.
6. Larsen F.H., Jakobsen H.J., Ellis P.D., Nielsen N.C. // J. Magn. Res. – 1998. – **131**. – P. 144 – 147.
7. Herzfeld J., Berger A.E. // J. Chem. Phys. – 1980. – **73**, N 12. – P. 6021 – 6030.
8. Jäger C. // J. Magn. Res. – 1992. – **99**, N 2. – P. 353 – 362.
9. Skibsted J., Nielsen N.C., Bildsøe H., Jakobsen H.J. // J. Magn. Res. – 1991. – **95**. – P. 88 – 117.
10. Skibsted J., Nielsen N.C., Bildsøe H., Jakobsen H.J. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – **188**, N 5-6. – P. 405 – 412.
11. Samoson A., Lippmaa E., Pines A. // Mol. Phys. – 1988. – **65**. – P. 1013 – 1018.
12. Du L.-S., Schurko R.W., Kim N., Grey C.P. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**. – P. 7876 – 7886.
13. Lapina O.B., Khabibulin D.F., Romanenko K.V. et al. // Solid State Nucl. Magn. Res. – 2005. – **28**. – P. 204 – 224.
14. Shubin A.A., Lapina O.B., Bondareva V.M. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **302**, N 3-4. – P. 341 – 346.
15. Frydman L., Harwood J.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 5367 – 5368.
16. Medek A., Harwood J.S., Frydman L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**, N 51. – P. 12779 – 12787.
17. Samoson A., Kundla E., Lippmaa E. // J. Magn. Res. – 1982. – **49**. – P. 350 – 357.
18. Lippmaa E., Samoson A. // 24th Exp. Conf. Asilomar. – California, 1983.
19. Шубин А.А., Лапина О.Б. Структура и динамика молекулярных систем. – 1. – Йошкар-Ола—Казань—Москва: Марийский ГУ, 1998.
20. Skibsted J., Nielsen N.C., Bildsøe H., Jakobsen H.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**, N 16. – P. 7351 – 7362.
21. Lapina O.B., Khabibulin D.F., Shubin A.A., Terskikh V.V. // Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc. – 2008. – **53**, N 3. – P. 128 – 191.
22. Khabibulin D.F., Romanenko K.V., Zuev M.G., Lapina O.B. // Magn. Res. Chem. – 2007. – **45**, N 11. – P. 962 – 970.
23. Fernandez C., Amoureux J.P. // Solid State NMR. – 1996. – **5**, N 4. – P. 315 – 321.
24. Amoureux J.-P., Fernandez C., Frydman L. // Chem. Phys. Lett. – 1996. – **259**. – P. 347 – 355.
25. Fernandez C., Amoureux J.P. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **242**, N 4-5. – P. 449 – 454.
26. Bodart P.R., Amoureux J.-P., Dumazy Y., Lefort R. // Mol. Phys. – 2000. – **98**, N 19. – P. 1545 – 1555.
27. Lapina O.B., Bodart P.R., Amoureux J.-P. // Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science / J. Fraissard, O.B. Lapina. – **78**. – Dordrecht—Boston—London: NATO ASI, Kluwer Academic Publisher, 2002.
28. Amoureux J.P., Delevoye L., Steuernagel S. et al. // J. Magn. Res. – 2005. – **172**. – P. 268 – 278.
29. Goldbourt A., Vega S. // J. Magn. Res. – 2002. – **154**, N 2. – P. 280 – 286.
30. Gan Z., Kwak H.-T. // J. Magn. Res. – 2004. – **168**, N 2. – P. 346 – 351.
31. Amoureux J.-P., Trébosc J. // J. Magn. Res. – 2006. – **180**, N 2. – P. 311 – 316.
32. O'Dell L.A., Schurko R.W. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **464**, N 1-3. – P. 97 – 102.
33. O'Dell L.A., Rossini A.J., Schurko R.W. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **468**, N 4-6. – P. 330 – 335.
34. Larsen F.H., Farnan I. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **357**, N 5-6. – P. 403 – 408.
35. Bowers G.M., Kirkpatrick R.J. // J. Magn. Res. – 2007. – **188**, N 2. – P. 311 – 321.
36. Widdifield C.M., Chapman R.P., Bryce D.L. // Annual Reports on NMR Spectroscopy / A.W. Graham. – Academic Press, 2009. – **66**. – P. 0066 – 4103.
37. O'Dell L.A., Klimm K., Freitas J.C.C. et al. // Appl. Magn. Res. – 2009. – **35**, N 2. – P. 247 – 259.
38. Tang J.A., O'Dell L.A., Aguiar P.M. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **466**, N 4-6. – P. 227 – 234.
39. Chmelka B.F., Mueller K.T., Pines A. et al. // Nature. – 1989. – **339**, N 42-43. – P. 339.

40. MacKenzie K.J.D., Smith M.E. // *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials*. – 6. / W.R. Cahh. – Oxford: Pergamon/Elsevier, 2002.
41. Autschbach J. // *Struct. Bond.* – 2004. – **112**. – P. 1 – 48.
42. Pickard C.J., Mauri F. // *Phys. Rev. B: Condens. Mat.* – 2001. – **63**. – P. 245101.
43. Puls S.P., Eckert H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – **9**. – P. 3992 – 3998.
44. Key B., Bhattacharyya R., Morcrette M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – **131**, N 26. – P. 9239 – 9249.
45. Michaelis V.K., Aguiar P.M., Kroeker S. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2007. – **353**, N 26. – P. 2582 – 2590.
46. Bryce D.L., Wasylishen R.E. // *J. Phys. Chem. A*. – 1999. – **103**, N 36. – P. 7364 – 7372.
47. Hansen M.R., Vosegaard T., Jakobsen H.J., Skibsted J. // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – **108**, N 4. – P. 586 – 594.
48. Raskar D., Rinke M.T., Eckert H. // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – **112**, N 32. – P. 12530 – 12539.
49. Engelhardt G., Michel D. // *High-resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*. – N. Y.: John Wiley&Sons, 1987.
50. Eckert H. // *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* – 1992. – **24**. – P. 159 – 293.
51. Gueudre L., Quoineaud A.A., Pirngruber G., Leflaive P. // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – **112**, N 29. – P. 10899 – 10908.
52. Sutrisno A., Terskikh V.V., Huang Y. // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 186 – 188.
53. Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A. // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – **111**. – P. 491.
54. Tang J.A., Ellis B.D., Warren T.H. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 13049 – 13065.
55. O'Dell L.A., Savin S.L.P., Chadwick A.V., Smith M.E. // *Appl. Magn. Res.* – 2007. – **32**, N 4. – P. 527 – 546.
56. Volklinger C., Loiseau T., Ferey G. et al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2007. – **105**, N 1-2. – P. 111 – 117.
57. Gervais C., Veautier D., Smith M.E. et al. // *Solid State NMR*. – 2004. – **26**, N 3-4. – P. 147 – 152.
58. Xue X., Stebbins J.F. // *Phys. Chem. Minerals*. – 1993. – **20**, N 5. – P. 297 – 307.
59. Martens R., Müller-Warmuth W. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2000. – **265**, N 1-2. – P. 167 – 175.
60. Sen S., Xu Z., Stebbins J.F. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1998. – **226**, N 1-2. – P. 29 – 40.
61. Fedotov M.A., Gerasimova G.F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1983. – **22**. – P. 113 – 117.
62. Wong A., Hung I., Howes A.P. et al. // *Magn. Res. Chem.* – 2008. – **45**, N S1. – P. S68 – S72.
63. Ashbrook S.E., Smith M.E. // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – **35**, N 8. – P. 718 – 735.
64. Zhu J., Lin Z., Yan Z., Huang Y. // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – **461**, N 4-6. – P. 260 – 265.
65. Shimoda K., Nemoto T., Saito K. // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – **112**, N 22. – P. 6747 – 6752.
66. Smith M.E., van Eck E.R.H. // *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* – 1999. – **34**. – P. 159 – 201.
67. Wagner G.W., Itin B. // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – **112**, N 26. – P. 9962 – 9962.
68. Larsen F.H., Farnan I., Lipton A.S. // *J. Magn. Res.* – 2006. – **178**, N 2. – P. 228 – 236.
69. Feindel K.W., Ooms K.J., Wasylishen R.E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – **9**, N 10. – P. 1226 – 1238.
70. Zhang Y., Mukherjee S., Oldfield E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – **127**, N 8. – P. 2370 – 2371.
71. Bastow T.J. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **380**, N 5-6. – P. 516 – 520.
72. Armelao L., Gross S., Muller K. et al. // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**, N 25. – P. 6019 – 6030.
73. d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Barberon F., Romanenko K.V. et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – **109**, N 29. – P. 14033 – 14042.
74. Forgeron M.A.M., Wasylishen R.E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – **10**, N 4. – P. 574 – 581.
75. Scolan E., Magnenet C., Massiot D., Sanchez C. // *J. Mater. Chem.* – 1999. – **9**. – P. 2467.
76. Peng L., Huo H., Liu Y., Grey C.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**, N 2. – P. 335 – 346.
77. Romanenko K.V., d'Espinose J.-B., Fraissard J. et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – **81**. – P. 41 – 48.
78. Bryce D.L., Bultz E.B., Aebi D. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – **130**, N 29. – P. 9282 – 9292.
79. Angeli F., Gaillard M., Jollivet P., Charpentier T. // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – **440**, N 4-6. – P. 324 – 328.
80. Rossini A.J., Schurko R.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**. – P. 10391 – 10402.
81. Rehder D., Polenova T., Bühl M. // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – 2007. – **62**. – P. 49 – 114.
82. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A. et al. // *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* – 1992. – **24**, N 6. – P. 457 – 525.
83. Kirby C.W., Power W.P. // *Canad. J. Chem.* – 2001. – **79**, N 3. – P. 296 – 303.
84. Ooms K.J., Bernard G.M., Kadziola A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – **11**, N 15. – P. 2690 – 2699.
85. Ooms K.J., Terskikh V.V., Wasylishen R.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**, N 21. – P. 6704 – 6705.
86. Reinhold C.J., Anderson P.A., Edwards P.P. et al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – **112**, N 46. – P. 17796 – 17803.
87. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A. et al. // *J. Mol. Catal.* – 1995. – **99**. – P. 123 – 130.
88. Ooms K.J., Feindel K.W., Willans M.J. et al. // *Solid State Nucl. Magn. Res.* – 2005. – **28**, N 2-4. – P. 125 – 134.
89. Hamaed H., Lo A.Y.H., Lee D.S. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**, N 39. – P. 12638 – 12639.
90. Bowers G.M., Lipton A.S., Mueller K.T. // *Solid State Nucl. Magn. Res.* – 2006. – **29**, N 1-3. – P. 95 – 103.
91. Hamaed H., Laschuk M.W., Terskikh V.V., Schurko R.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – **131**, N 23. – P. 8271 – 8279.