

DOSY技术应用案例介绍

► 崔洁 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Email: cuijie@iccas.ac.cn)

核磁共振中脉冲梯度场扩散序谱技术(Diffusion Ordered Spectroscopy, DOSY)是一种基于分子平移运动的分析方法,它借助脉冲梯度场编码技术,在分子的扩散运动与梯度场强度之间构建起空间和逻辑上的线性关联,最终得到化学位移与扩散系数相关的伪二维谱^[1-2]。由于该技术能够依据分子自扩散速率的差异实现组分分离,所以常被生动地称作核磁共振领域中的色谱技术。

DOSY 技术是研究分子运动和大小的一种强大方法,凭借其独有的技术原理优势,在化学及材料相关领域发挥着重要的作用。化学所是国内最早构建并运用该方法的先锋之一,在实践中具有非常丰富的经验。针对多样化实际体系,基于 600 兆谱仪的硬件条件,构筑了一套完善的扩散技术体系,为所内外诸多科学问题的解决提供了关键的数据,引领了不同科研方向动态机制的研究。

在进行 DOSY 实验时,分子的自扩散运动与梯度场强度 g 存在明确的对应关系:

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})} \quad (1)$$

上述公式 1 中, I 代表施加梯度脉冲后测得的信号强度, I_0 表示未施加梯度场脉冲时的信号强度, D 为分子的自扩散系数, γ 是所观测原子核的磁旋比, g 是梯度场强度, δ 是梯度场脉冲宽度, Δ 则是一对梯度场脉冲之间的间隔时间,即扩散时间。

依据 Stokes - Einstein 方程,自扩散系数可以用以下公式 2 描述:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r_s} \quad (2)$$

其中, k_b 是玻尔兹曼常数, T 为温度, η 为液体粘度, r_s 为分子动力学半径。由此可知,自扩散系数的大小取决于分子的尺寸、形状以及外部相互作用。基于这些影响因素,扩散技术得到广泛的应用,涵盖了氢键相互作用、主客体配合物、超分子组装、分子聚集以及混合物分离等多个研究领域。下面将分享几种具有代表性的应用案例。

一、质子 DOSY 技术的典型案例

质子作为灵敏度最高的磁性原子核，是 DOSY 技术早期主要聚焦的中心，它用来测定分子的扩散系数 D 。借助扩散系数 D 的差异，可有效判断反应进程、甄别杂质信号以及区分混合组分。

1、一维扩散编辑谱精准捕获混合物中微量高分子信号

在王春儒课题组的富勒烯水凝胶检测中，常规的氢谱里聚合物特征峰与水峰完全重叠，但是我们可以利用重叠部分来自不同大小的分子，通过二维扩散序谱技术衍生出一维编辑技术，依据扩散速率(分子大小)的不同，最终实现了混合物中组分在一维谱图上的筛选与提取。它的优点在于分离不同分子完全重叠的谱峰，这样方便归属和指认。

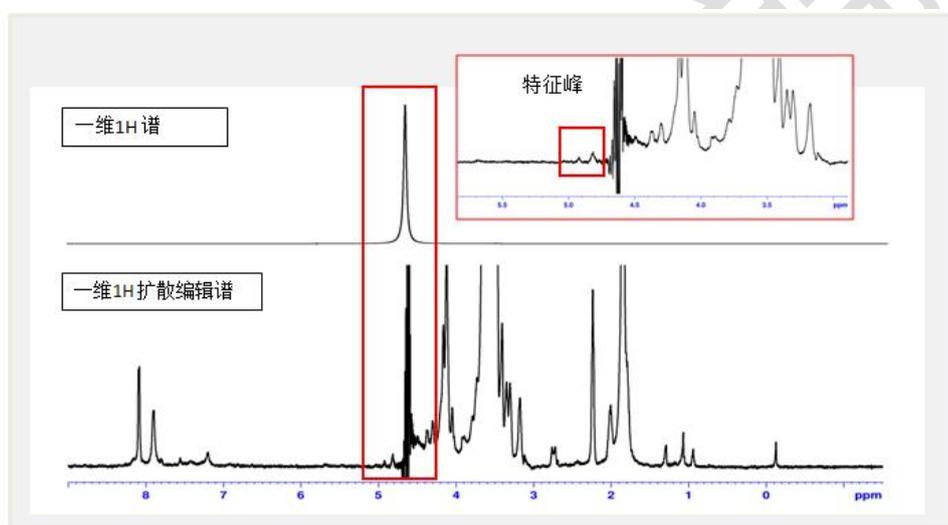


图 1、富勒烯水凝胶样品的一维扩散编辑谱图。

2、精准表征低浓度的超分子聚合行为

在清华大学张希组极低浓度超分子聚合行为（水溶液，低于 μmol ）研究中，通过 DOSY 技术，证实了超分子聚合物的形成，并对其聚合效率进行了评估。依据扩散系数的大小，与超分子聚合物的尺寸（聚合度 DP ）进行了定量对比，有力证实了超分子聚合机理，率先将 DOSY 技术成功应用于可控分子组装、构筑超分子聚合物体系领域^[3]。

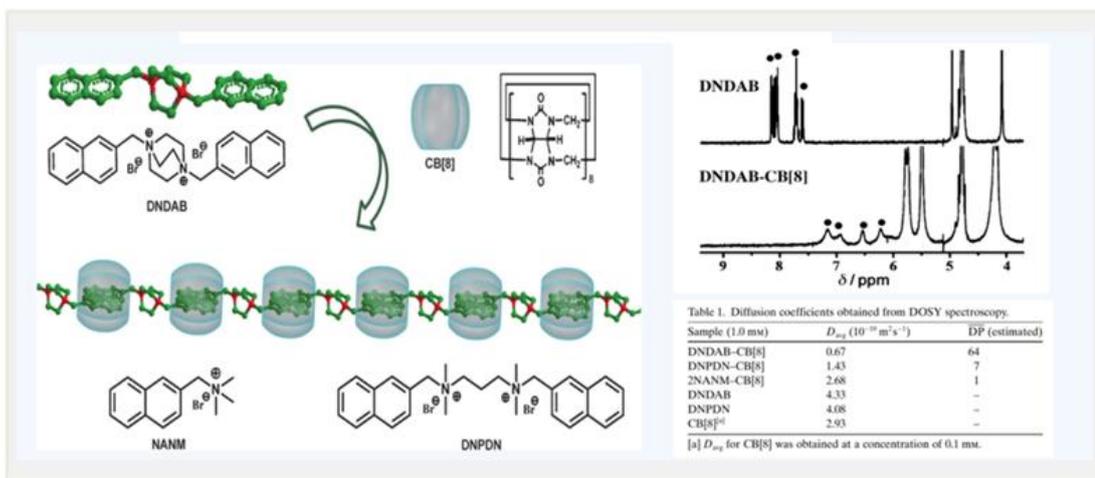


图 2、超分子聚合图示，单体 DNDAB 和 CB[8] 的一维 DOSY 谱以及模型分子 N 和参比单体 DNPON 的扩散系数。

3、准确测定聚合物分子量

在王树课题组开展的创新聚合方法合成高分子量聚合物的研究中，通过 DOSY 技术成功获得了聚合物的高分子量，与 GPC 的数据高度吻合。该方法利用 DOSY 技术测量不同聚合度高分子的扩散系数，建立其扩散系数与分子量 M_w 的工作曲线。测量未知物的扩散系数 D 即可在工作曲线上判读未知物的分子量^[4]。

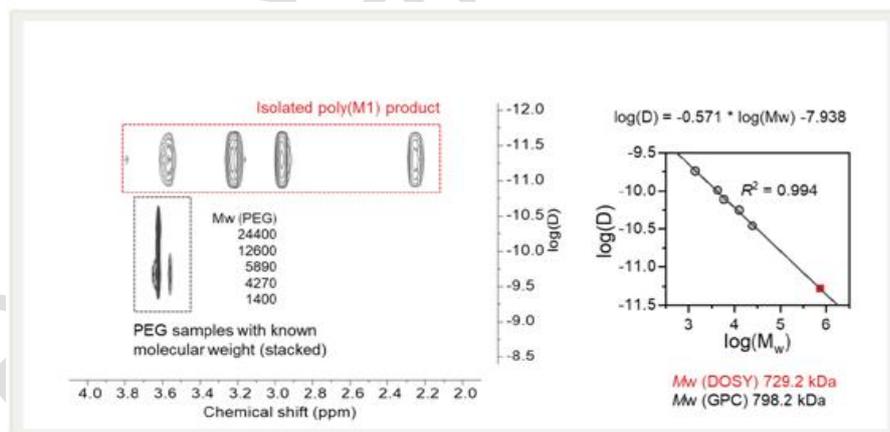


图 3、分离的聚 M1 和一系列已知分子量的聚乙二醇的扩散核磁谱图。

二、杂核 DOSY 技术的典型案例

在实验中发现，当研究体系涉及无机成分，或者氢谱中存在难以分辨的谱峰重叠情况时，¹H-DOSY 技术无法满足分析的需要。为此，我们在 600 兆谱仪上成功构建了杂核 DOSY 方法，并获得了广泛应用及认可，该方法可与 ¹H DOSY 技术互为补充，极大地拓展了核磁的应用体系范围。

1、¹³C DOSY 技术解决离子液体表征难题

在刘志敏课题组开展的一种可捕获并存储碘的咪唑盐离子液体研究中，碘取代形成三碘咪唑后，难以确定碘取代的可行性以及取代位点。为此，充分发挥碳谱高分辨的优势，通过 ^{13}C -DOSY 技术，成功解决了咪唑盐离子液体体系碘取代位点个数及取代比例的难题^[5]，并将其应用到了更多的实际体系。

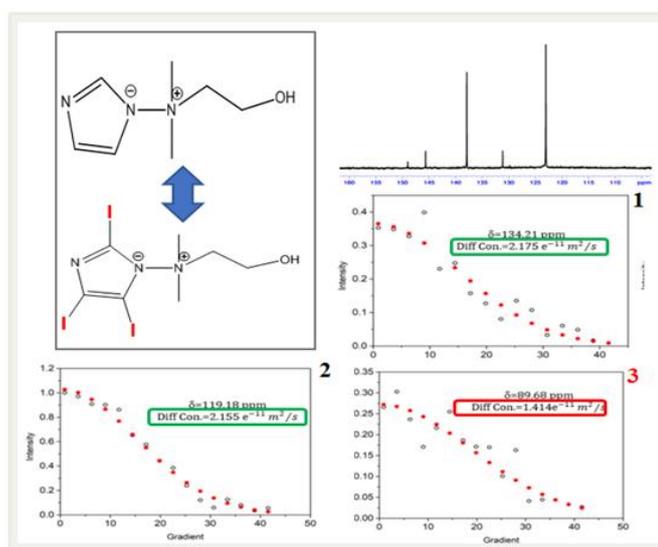


图 4、咪唑盐离子液体的 ^{13}C -扩散谱图。

2、 ^7Li DOSY 技术测定电解质中锂离子迁移率

兰州化学物理研究所阎兴斌课题组将 LiTFSI 盐溶解于水/乙腈混合溶剂，制备了“acetonitrile/water in salt”混合电解液。化学所核磁组运用 (DOSY) 技术精确测定了电解质中锂离子和 TFSI 阴离子的扩散速率，进而成功计算出锂离子的迁移数，为新型电解质的性能优势提供了关键的数据支持^[6]。

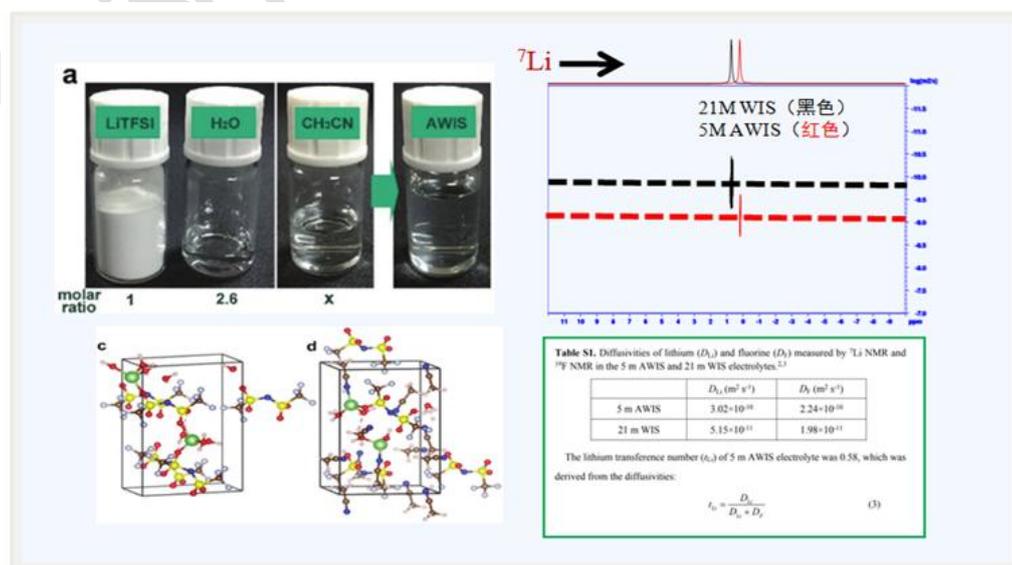


图 5、 新型电解液的 ^7Li 扩散谱图。

三、高梯度 DOSY 技术的创新应用

此外，在高粘度体系（凝胶体系、催化体系等）及快速弛豫原子核（弛豫时间短）的扩散系数测定方面，传统核磁技术的应用受到了极大地限制。为此，我们从扩散原理出发，通过引入先进硬件设备并深入探索实验方法，发展了高梯度扩散技术，成功实现了对 $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 量级扩散系数的测定，同时克服了快速弛豫带来的测试难点，该技术也在多个领域获得了成功应用。

1、 ^1H DOSY 表征聚合物膜质子的转移路径

在固态膜上的质子的扩散检测对于理解众多物理化学过程具有关键意义，但由于质子 FID 信号持续时间极为短暂，按照常规扩散实验参数的设置，远远超出了仪器的检测范围，核磁组通过高梯度扩散核磁技术运用，满足了此类核的检测需求，并成功应用到刘志敏老师组聚合物膜上质子氢扩散系数的检测中，获得 FID 为几毫秒量级质子的扩散速度，为验证质子转子路径提供证据。

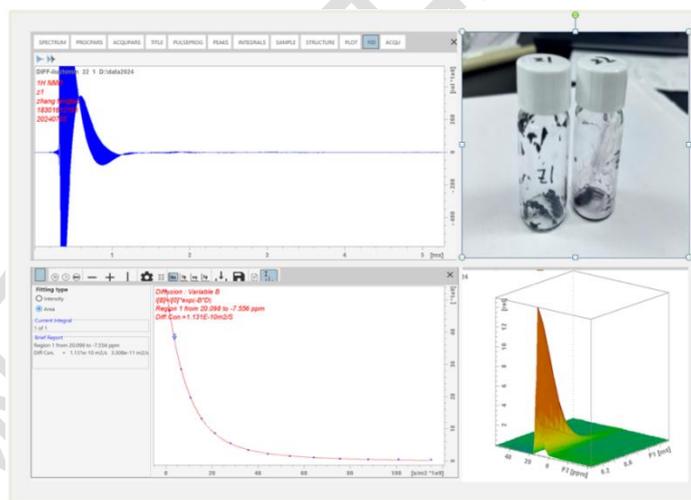


图 6、 聚合物膜质子的高梯度扩散谱图。

2、杂核高梯度扩散表征固体电解质离子迁移率

研究人员开发了一种双极性聚合物保护层，目标是实现电解质中无枝晶/耐腐蚀锂金属阳极。为表征其性能，核磁组运用杂核高梯度扩散序谱技术进行固态电解质中离子扩散系数的检测，通过测量不同核（ ^{19}F 和 ^7Li ）的扩散率获得了不同离子的迁移率。快速、精确的确定了锂离子的迁移数，为离子-偶极相互作用对电解质配位的影响机理提供了直接证据^[7]。

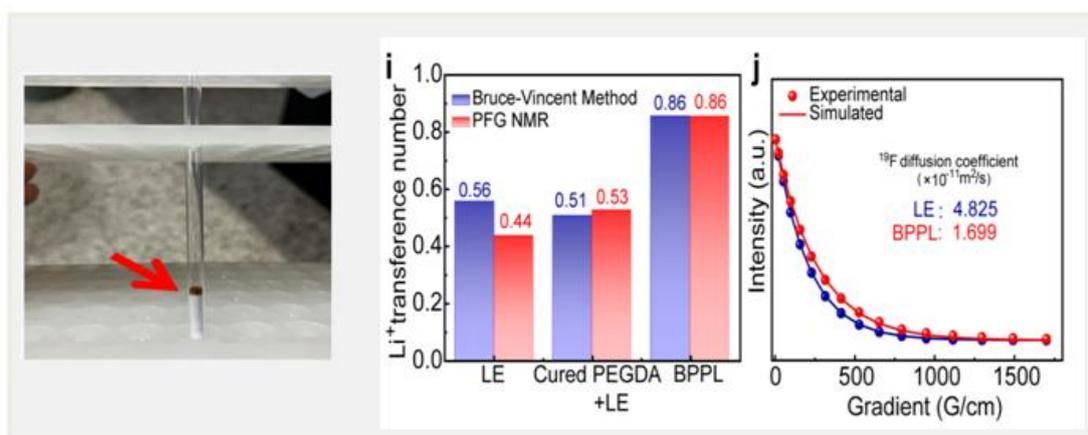


图 7、高梯度扩散测定电解液 $^7\text{Li}^+$ 转移数及 ^{19}F 扩散谱图。

随着化学所扩散核磁测试技术的持续发展和完善，我们认识到该技术蕴含着更广阔的应用潜力和前景。我们期待与更多课题组进行深入的交流与合作，将这一技术手段更有效地融入课题组的科研工作，在促进关键课题的突破和进展方面提供助力。

参考文献:

1. T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, **2009**, Elsevier.
2. C.S. Johnson Jr., Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1999**, 34,203.
3. Liu.Y.L., et al., Supramolecular Polymerization at Low Monomer Concentrations: Enhancing Intermolecular Interactions and Suppressing Cyclization by Rational Molecular Design, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18,15650.
4. Li.Y.K., et al., Living Cell-Mediated Catalyst-Free Spontaneous Polymerization of Zwitter ionic Methacrylates for Preparation of Probiotic-Loaded Hydrogels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202414400.
5. Li. R.P., et al. Imidazolate ionic liquids for high-capacity capture and reliable storage of iodine, *Commu. Chem.*, **2018**, 1,1.
6. Dou. Q. Y., et al., Safe and high-rate supercapacitors based on an “acetonitrile /water in salt” hybrid electrolyte, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, 3212.
7. Deng. C. L., et al. , Bipolar Polymeric Protective Layer for Dendrite-Free and

Corrosion-Resistant Lithium Metal Anode in Ethylene Carbonate Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202400619.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!

分析测试中心编制