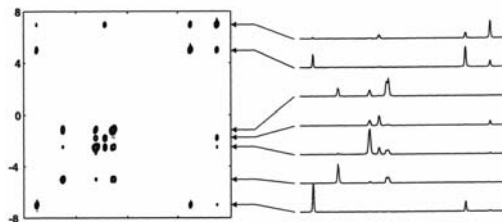


NMR spektroskopie v pevné fázi

- A. Charakteristika jaderného spinu v pevné fázi.
- B. Měření základního spektra práškového vzorku.



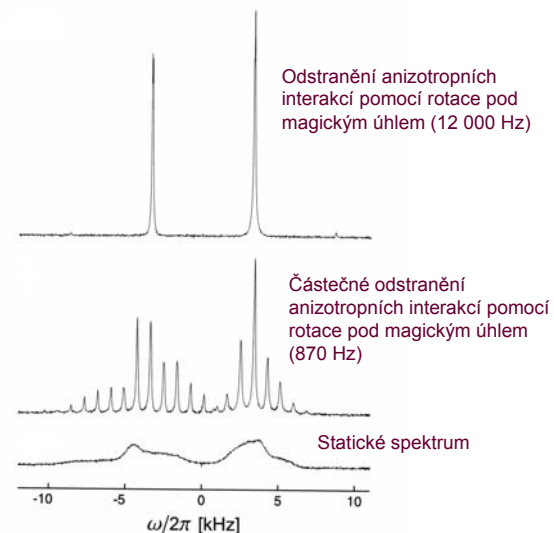
2D homonukleární ^{13}C korelované spektrum U- ^{13}C -L-tyrosinu při 9.4 T sekvencí SR $^{\text{62}}$.

Podle: Brinkman A., Dipolar Recoupling in Magic-Angle-Spinning NMR, disertace, Stockholmská univerzita 2001.

Anizotropie interakcí

- Základní rozdíl vzhledem ke kapalinám: **neexistence rychlého, téměř izotropního rotačního pohybu.**
- Tento pohyb v kapalině **středuje anizotropní část interakcí.**
- V pevné fázi mají vliv na frekvenci signálu i interakce, o kterých jsme mluvili jen v souvislosti relaxacemi. Jejich velikost závisí na orientaci molekuly vzhledem k magnetickému poli.

^{13}C NMR spektrum $^{13}\text{C}_2$ -glycinu v magnetickém poli 4.7 T, s použitím křížové polarizace



Obrázek z: Brinkman A., Dipolar Recoupling in Magic-Angle-Spinning NMR, disertace, Stockholmská univerzita 2001

Anizotropie interakcí

Anizotropie chemického stínění (CSA)

Kvadrupolární (Q)

Přímá dipól-dipólová (DD)

Skalární (J)

- Přechod mezi kapalinami a pevnými látkami z hlediska NMR tvoří velmi **viskózní kapaliny, membrány a kapalné krystaly**. V nich je **středování** anizotropních interakcí jen částečné.

- Za limitní případy pevných látek budeme považovat:

monokrystal (přesně orientovaný vůči \mathbf{B}_0)

práškový vzorek - rozdrčený monokrystal, ve kterém jsou všechny orientace krystalitů stejně pravděpodobné.

- V pevné fázi se získá informace podobná jako v kapalině, navíc se přímo získá informace o **velikosti anizotropních složek interakcí**, která je v kapalině přístupná jen nepřímo přes měření relaxací.
- V pevných látkách je obecně mnohem vyšší koncentrace spinů - **mnohem větší vliv DD interakce**. Proto se častěji měří spektra **řídce se vyskytujících spinů** (odpadá homonukleární DD interakce)

Anizotropie chemického stínění (CSA)

- Chemické stínění je magnetické pole buzené v místě sledovaného jádra okolním elektronovým oblakem, který je polarizován vlivem pole \mathbf{B}_0 . Důsledkem chemického stínění je chemický posun.

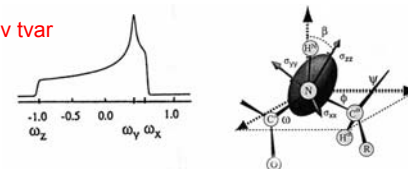
- V kapalinách: $\mathbf{B}_z = \mathbf{B}_0(1-\sigma) = \mathbf{B}_0 - \sigma\mathbf{B}_0$

σ je skalár (číslo) v důsledku středování (rychlé rotace)

- V pevných látkách: $\mathbf{B}_z = \mathbf{B}_0(1-\sigma)_z = \mathbf{B}_0 - (\sigma\mathbf{B}_0)_z$

σ je tenzor druhého řádu (matice)

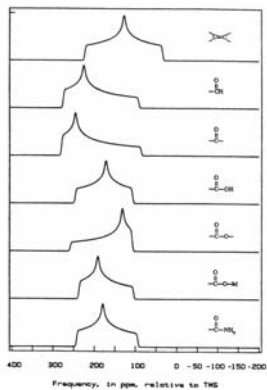
Pakeův tvar



- Tenzor σ je charakteristika molekuly, takže je **pevně svázan s molekulovou (krystalovou) souřadnou**. Pokud molekulu krystal pootočíme, změní se průmět $(\sigma\mathbf{B}_0)$ do osy z , a tedy rezonanční frekvence ($\omega = -\gamma\mathbf{B}_z$).

Anizotropie chemického stínění (CSA)

- Příklady tvaru signálu ^{13}C v některých funkčních skupinách ve statickém spektru v práškovém vzorku.



Obrázek z: Duncan T. M., J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987), 125.

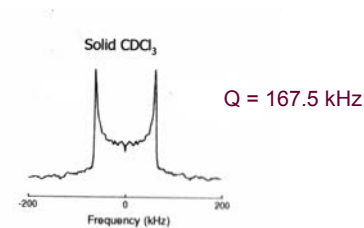
Kvadrupolární interakce (Q)

- Magnetický dipólový moment jádra interaguje s elektrickým kvadrupólovým momentem v místě sledovaného jádra.
- Pozn.: Každé elektrické pole se dá vyjádřit **multipolárním rozvojem** - jako součet pole dipólu, kvadrupólu, oktapólu ..., přičemž váha příspěvků postupně klesá. Magnetický dipól neinteraguje s elektrickým dipólem.
- Tato interakce je nenulová **jen pro jádra se spinem $> 1/2$** .
- (takže se netýká běžných jader ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F)
- Nejčastěji měřeným kvadrupolárním izotopem je ^2H .

Hamiltonián kvadrupolární interakce: $H_q = IqI$

q je opět tenzor druhého řádu (matice)

Velikost štěpení: $|H_q| = (IqI)_z$

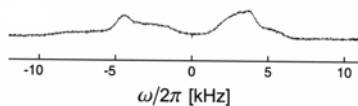


Dipól-dipolární interakce (DD)

- Magnetický dipólový moment jádra interaguje přímo s druhým magnetickým dipólovým momentem.
- Velikost interakce (štěpení) závisí na orientaci spojnice obou momentů vzhledem k ose z. Spojnice je pevně svázaná s molekulou \Rightarrow velikost interakce závisí na orientaci molekuly.
- Velikost štěpení: $|H_{DD}| = (I_1 D I_2)_z$
D je opět tenzor druhého řádu (matice)

- Tvar signálu by teoreticky byl podobný jako v případě kvadrupólového štěpení. V pevném vzorku je ale vyšší koncentrace jader, málokdy vidíme odděleně interakci jediného páru jader.

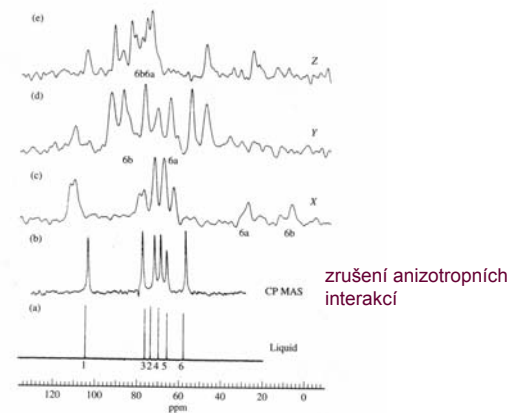
^{13}C NMR spektrum $^{13}\text{C}_2$ -glycinu v magnetickém poli 4.7 T, s použitím křížové polarizace



Anizotropní interakce

- Všechny anizotropní mají vliv na tvar spektra.
 - a) monokrystal - frekvence signálů závisí na orientaci.
 - b) prášek: rozšíření čáry, tzv. Pakeův tvar.

^{13}C NMR spektrum monokrystalu β -D-xylopyranosidu při různých orientacích (c) - (e) a srovnání s CP/MAS a kapalným spektrem (s použitím křížové polarizace a ^1H dekaplingu).

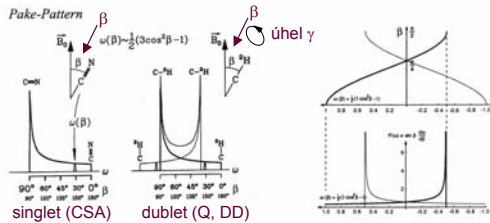


Anizotropní interakce

- Všechny anizotropní mají vliv na tvar spektra.
 - monokrystal - frekvence signálů závisí na orientaci.
 - prášek: rozšíření čáry, tzv. Pakeův tvar.

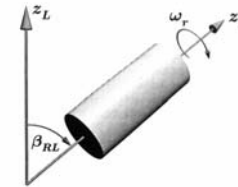
$$\omega_i^{CS, MAS}(\beta, \gamma) = \frac{\delta}{2} [3\cos^2\beta - 1 - \eta\sin^2\beta\cos(2\gamma)]$$

δ – anizotropie chem. stínění



Měření práškového spektra

- Odstranění anizotropních interakcí.
- Pokud nechceme analyzovat multiplety (široké čáry), je nutné příslušnou interakci zrušit = dekaplovat.
- Zúžení signálů významně zvyšuje i poměr signál/šum.
- Základní prvky:
- rotace pod magickým úhlem (MAS, Magic Angle Spinning)
 - sklonění osy rotace vzorku o 54.7°
 - vzhledem k velké síle interakcí (až stovky kHz) jsou nutné velmi vysoké rotační frekvence srovnatelné se silou interakce (v praxi $\omega_r < 35$ kHz).



- vysoce výkonný dekapling - ozařováním RF polem na vysokém výkonu - odstranění heteronukleární DD a J interakce.
- multipulzní sekvence - CRAMPS (¹H homonukleární DD interakce)
- měření především řídké se vyskytujících jader - menší homonukleární interakce

Měření práškového spektra

- Navýšení intenzity řídce se vyskytujících jader přenosem magnetizace (polarizace) z jader ^1H .
- Podmínkou je existence DD interakce mezi X - ^1H .

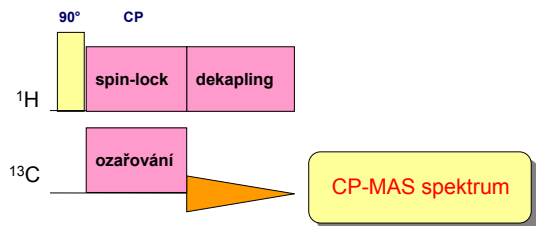
- **Křížová polarizace (cross-polarization):**

^1H magnetizace se sklopí 90° pulzem
Současné ozařování jader ^1H ($B_{1\text{H}}$) a X ($B_{1\text{X}}$):

Hartmann-Hahnova podmínka:

$$\gamma_{\text{X}}B_{1\text{X}} = \gamma_{\text{H}}B_{1\text{H}}$$

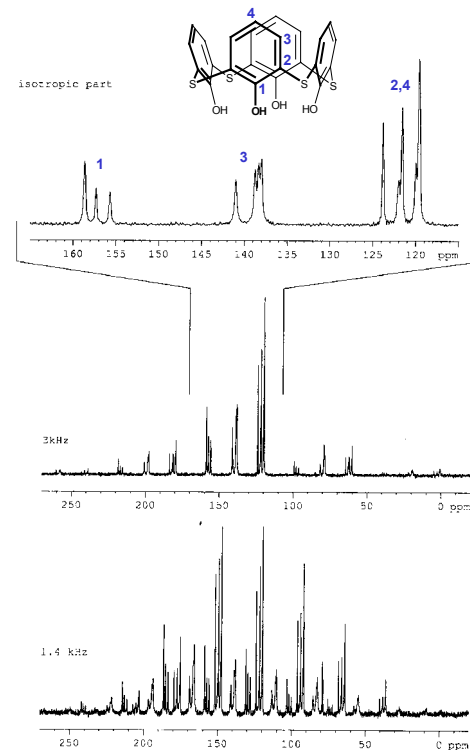
Základní měřicí sekvence pro X-jádra v pevné fázi:



Současně vzorek rotuje pod magickým úhlem na vysoké frekvenci (typicky 10 kHz)

Příklad práškového spektra

^{13}C CP-MAS spektrum thiakalix[4]arenu při 4.7 T



Závěr

- NMR spektroskopie pevné fáze se v současné době bouřlivě rozvíjí. Vyvíjejí se multidimenzionální experimenty, které jsou obdobou kapalných a které poskytují dobré rozlišení a citlivost.
- Je možné přímo měřit vzdálenost dvojice spinů, vazebný úhel, dihedrální úhel.
- Je možné měřit dynamické chování v pevné fázi - chemické reakce, konformační chování.
- Vyvíjí se technologie umožňující velmi silné a krátké pulzy, velmi krátké mrtvé doby, velmi rychlé přepínání fáze atp.
- Dostupné MAS při frekvencích až 50 kHz.