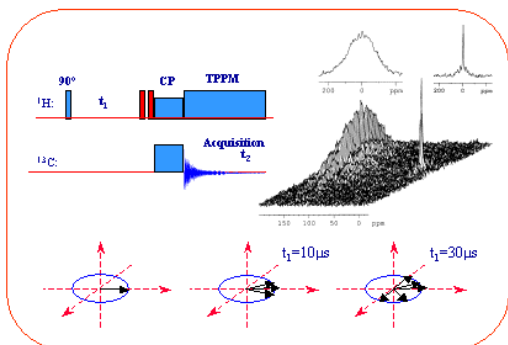


## (5) 2D separace širokých signálů struktura vs. segmentální dynamika

Joint Laboratory of Solid-State NMR  
IMCAS CR and JHPCAS CR



**Jiří Brus**

(Verze 1.0.1-2005)  
(neupravená a neúplná)

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, Praha 6 -  
Petřiny 162 06  
e-mail: brus@imc.cas.cz

## 2D separační NMR v pevné fázi – 1989-1992

Joint Laboratory of Solid-State NMR  
IMCAS CR and JHPCAS CR



Spiess HW

Schmidt-Rohr K., Clauss J., Spiess H.W.

Correlation of Structure and Mobility and Morphology by 2D  
Wide-Line-Separation NMR, *Macromolecules* (1992); 25: 3273.

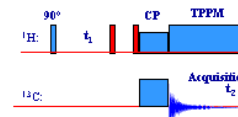


Griffin RG

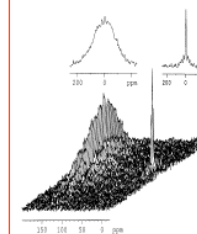
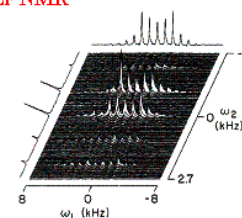
Griffin R.G.

Measurement of Heteronuclear Bond Distances in  
Polycrystalline Solids by Solid-State NMR, *J. Am. Chem. Soc.*  
(1987); 109: 4163.

2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C WISE



2D <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N SLF NMR



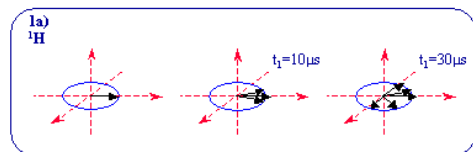
Na konci 80 a začátkem 90-tých let se v NMR spektroskopii pevného stavu spíše navrhovali experimenty separační. Šikovou spinovou manipulací se podařilo separovat řadu anizotropních interakcí podle izotropního chemického posunu. Anizotropní interakce obsahují celou řadu významných strukturních informací. Anizotropie chemického posunu *cosi* vypovídá o distribuci nebo elektronové hustotě kolem daného jádra. Velikost heteronukleární např. vodík-dusíkové dipolární interakce potom např. odráží sílu vodíkových vazeb a tedy i pozici vodíkového atomu. Homonukleární vodík-vodíkové dipolární interakce pak dobře odrážejí lokální pohyblivost. Úzký signál reflektuje vysoce dynamické segmenty, zatímco rigidním složkám odpovídá velmi široký signál.

## Princip 2D separace $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ dipolárních spekter

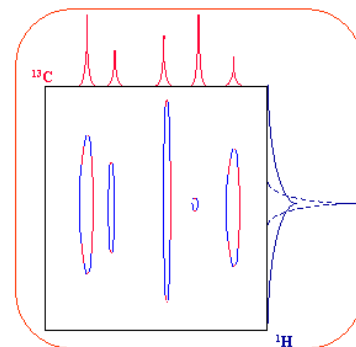
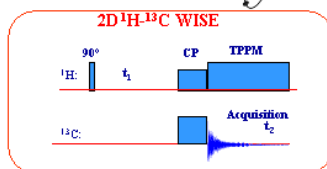
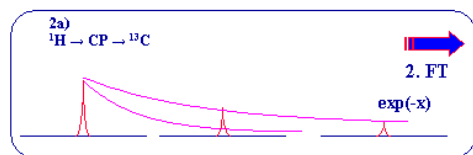
Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

Schmidt-Rohr K., Clauss J., Spiess H.W.  
Correlation of Structure and Mobility and Morphology by 2D  
Wide-Line-Separation NMR, *Macromolecules*. (1992); 25: 3273.

Silná dipolární interakce  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (30-50 kHz)  
 $^1\text{H}$  chemický posun nevyznámý (2 kHz)  
Snímají se pouze „cosinová“ data



1. FT      1. FT      1. FT

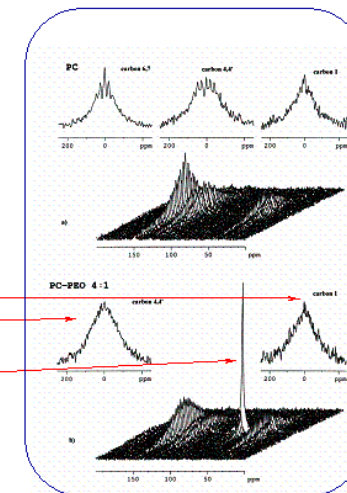
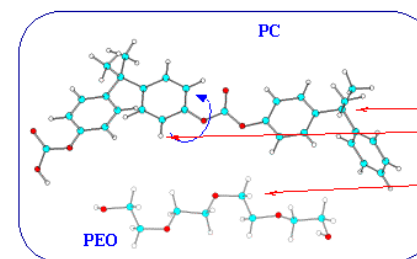
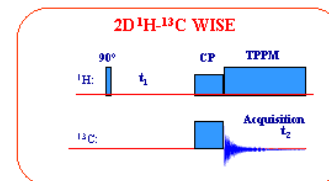


Typickým příkladem je technika separace širokých signálů, kdy se během první periody  $t_1$   $^1\text{H}$  magnetizace vyvíjí pod vlivem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dipolárních interakcí. To vede k rychlému rozfázování precese  $^1\text{H}$  spinů, přičemž rychlost rozfázování je úměrná velikosti dipolárních interakcí. V důsledku toho se zmenšuje výsledná složka protonové magnetizace, kterou lze na konci  $t_1$  přenést během CP do  $^{13}\text{C}$  spinového systému. S postupně se prodlužující periodou  $t_1$  získáme sérii  $^{13}\text{C}$  NMR spekter s klesající intenzitou signálů. Druhou FT tohoto poklesu získáme 2D NMR spektrum, kde v jedné dimenzi jsou uhlíkové atomy charakterizované  $^{13}\text{C}$  chemickým posunem a v druhé dimenzi širokým  $^1\text{H}$  NMR signálem. Protože velikost dipolárních interakcí klesá s rostoucím pohybem, šířka  $^1\text{H}$  signálů odráží segmentovou dynamiku. Rigidní strukturální jednotky jsou charakterizované širokými  $^1\text{H}$  signály, zatímco pohyblivé segmenty se projeví úzkými pásy.

## Princip 2D separace $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ dipolárních spekter

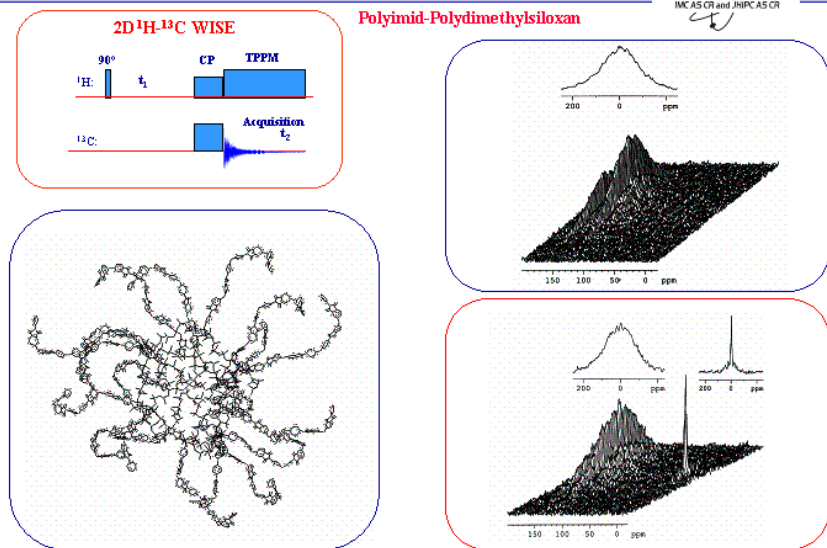
Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

Polykarbonát-Polyethylenoxid

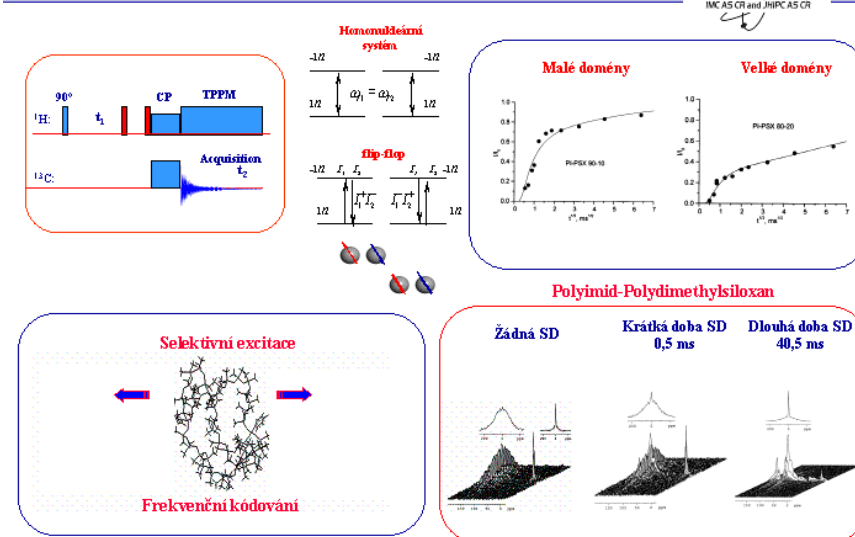


Příkladem může být polymerní směs polykarbonát – polyethylenoxid (PC-PEO). Úzký signál jasně odráží vysokou segmentální pohyblivost řetězců polyethyleny v amorfní fázi. Naproti tomu tyto široké signály a to ať již „aromatiky“ nebo methylů indukují jejich značně omezenou pohyblivost. Zajímavé je porovnání vodíkových dipolárních spekter aromatických jednotek u čistého polykarbonátu a polymerního blendu. Přítomnost rotačních pásů jasně ukazuje na existenci přeskoků s osou symetrie C2 kolem uhlíků 1 a 4. Je překvapivé, že tyto rotační pásy mizí v přítomnosti velmi pohyblivého PEO. Spíše by bylo možné předpokládat, že v prostředí s vyšší pohyblivostí se některé pohyby ještě více uvolní. V tomto případě je tomu naopak a rotace a přeskoky aromatických skupin se zastaví. To se vysvětluje tak, že intimní kontakt s řetězcem PEO zabrání kooperativnímu ovlivňování aromatických kruhů a ty se přestanou točit. Možná se sníží volný objem a dojde ke vzniku sterických bariér.

## Princip 2D separace $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ dipolárních spekter



## 2D separace $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ spekter a spinová difuze



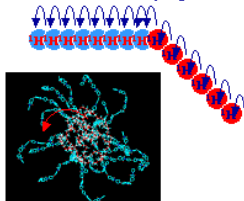
Podobně lze posoudit segmentální pohyblivost u polymerní síť polydimethylsiloxan – polyimid. 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  WISE NMR spektrum blokové polymerní síť polyimid-poly(dimethyl siloxan) – (PI-PSX) opět názorně potvrzuje rozdíly v segmentální dynamice obou složek. Je jasně patrné, že pohyblivost poly(dimethyl siloxanových) řetězců je zdatelně vyšší než pohyblivost polyimidu. Navíc v rigidních jednotkách polyimidu nedochází k významnějším rotacím či přeskokům aromatických kruhů, tak jak jsme je pozorovali u PC. Dále je zřejmé, že vysoká pohyblivost poly(dimethyl siloxanových) řetězců neovlivňuje dynamiku druhé složky. Naopak široká složka protonového signálu poly(dimethyl siloxanu) reflektuje jeho částečně imobilizované segmenty, které se nachází na rozhraní obou fází.

Existenci rozdílů v lokální pohyblivosti lze využít k posouzení mísitelnosti obou složek a ke stanovení velikosti domén obou komponent a případné mezifáze a posouzení morfologie systému. Základem této techniky je opět (jak jinak) využití spinové difuze. Vložením směřovací periody umožňující spinovou difuzi, kdy magnetizace je uložena ve směru osy  $z$ , za první vývojovou periodu  $t_1$ , se informace o pohybovém zúžení protonového signálu šíří přes prostor do rigidní fáze a to rychlostí úměrnou  $1/r_{ij}^3$ . Pro krátkou dobu spinové difuze se magnetizace přenesla do nejbližších jednotek imobilizované složky, zatímco při delší směšovací periodě již nastane štafetový přenos polarizace do vzdálenějších oblastí. Původně široký protonový signál rigidní komponenty je pak tvořen superpozicí širokého a úzkého signálu. Postupný nárůst intenzity úzké složky reflektuje průběh spinové difuze a obsahuje požadované informace o velikosti domén a morfologii systému, které lze získat analýzou této závislosti.

## $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ Spinová výměna (difuze)

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

**Morfologie**  
polymerních směsí  
Štafetový přenos polarizace  
Korelace  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  chemických posunů



**Rychlost spinové výměny:**  $\frac{\partial M(r,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial M(r,t)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ D \frac{\partial M(r,t)}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ D \frac{\partial M(r,t)}{\partial z} \right]$

Velikost domény dispergované složky A :

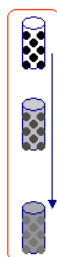
$$d_A = 2 \frac{\varepsilon}{f_B} \left( \frac{1}{\pi} D t_m^2 \right)^{1/2}$$

**Stanovení spin-difuzního koeficientu z pološířky:**

$$D_{\text{rot}} = \frac{1}{12} \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} \langle r^2 \rangle \Delta \nu_{1/2} \quad D_{\text{mob}} = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle [\alpha \Delta \nu_{1/2}]^2$$

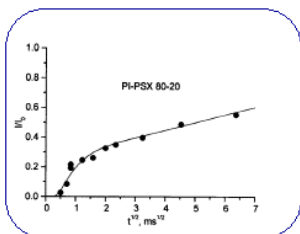
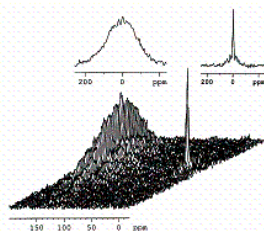
$$D_{\text{mob}} = 8.2 \times 10^{-4} \text{ T}_2^{-1} + 0.007 \quad D_{\text{mob}} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ T}_2^{-1} + 0.26$$

$$D = 0,05 - 0,8 \text{ nm}^2 \text{ ms}^{-1}$$



**Selektivní excitace**

**Frekvenční kódování**



Rychlý štafetový přenos polarizace pomocí flip-flop přechodů může po selektivní excitaci rozšířit magnetizaci i do původně nepolarizovaných segmentů. Obecně ale aplikací výše zmíněného 2D experimentu docílíme frekvenčního zakódování vodíkové magnetizace a následně během spinové difuze se chování magnetizace velmi rychle zprůměruje. To znamená že široká složka přechází do úzkého signálu a naopak. Za dostatečně dlouhou dobu, po dosažení rovnováhy, je tvar všech dipolárních spekter stejný. Dojde k vyrovnávání vlastností  $^1\text{H}$  magnetizace. Tento proces lze popsat druhým Fickovým zákonem, z něhož lze stanovit velikost dispergovaných částic v matici. Čím je křivka strmější tím jsou částice menší. Pro použití Ficka zákona musíme znát spin-difuzní koeficient. Ten je nutné stanovit pro každou složku zvlášť tedy jak pro mobilní tak rigidní složku, a to z pološířky vodíkových signálů nebo z  $T_2$  relaxace.

## 2D separace $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ spekter a spinová difuze

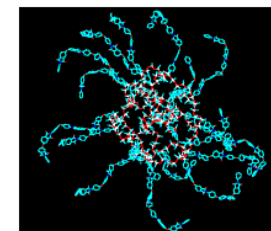
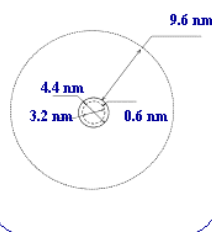
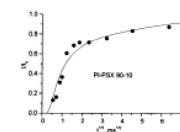
Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

**Polyimid-Polydimethylsiloxan**

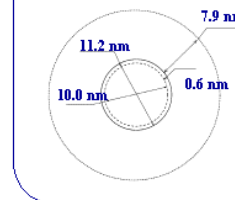
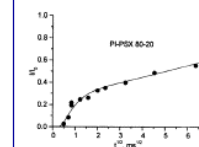
Velikost domény dispergované složky A :

$$d_A = 2 \frac{\varepsilon}{f_B} \left( \frac{1}{\pi} D t_m^2 \right)^{1/2}$$

**Malé domény**



**Velké domény**

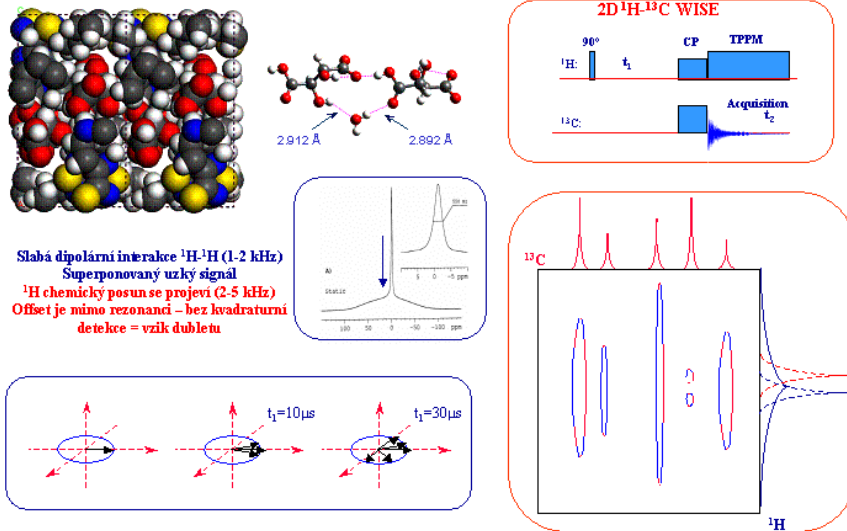


Polymer	$d_{\text{PSX}}$	$d_1$	$d_{\text{PI}}$	$d_{\text{PSX}}$	$d_1$	$d_{\text{PI}}$	$d_{\text{bmg}}$
PI-PSX 90-10	0.1	0.5	3.1	3.2	3.7	6.5	13.7
PI-PSX 80-20	0.1	0.5	2.7	10.0	3.4	5.2	18.6

Jako příklad jsou zde uvedeny spin-difuzní závislosti pro dva systémy polymerní sítě polyimid-a polydimethylsiloxan PI-PSX. V obou případech je patrné, že si ale s jednoduchým modelem dvousložkového systému nemůžeme vystačit. Je nutné model rozšířit minimálně na dva procesy, na rychlý a pomalý a samozřejmě na více složek. Pak je simulace SD křivky poněkud komplikovanější, ale vede k zajímavým výsledkům. Vnitřní části PSX domény jsou tvořeny velmi pohyblivými řetězci PSX. Tato vrstva je potom mezifáze korespondující s PSX řetězci s částečně omezeným pohybem. A pak následuje PI matrice. Zjištěné vzdálenosti reprezentují vzdálenosti v matici PI, kde není žádný PSX přítomen. Za upozornění stojí, že velikost PSX mezifáze je v obou případech stejná 0.6 nm.

## Separace širokých čar – mimorezonanční efekt

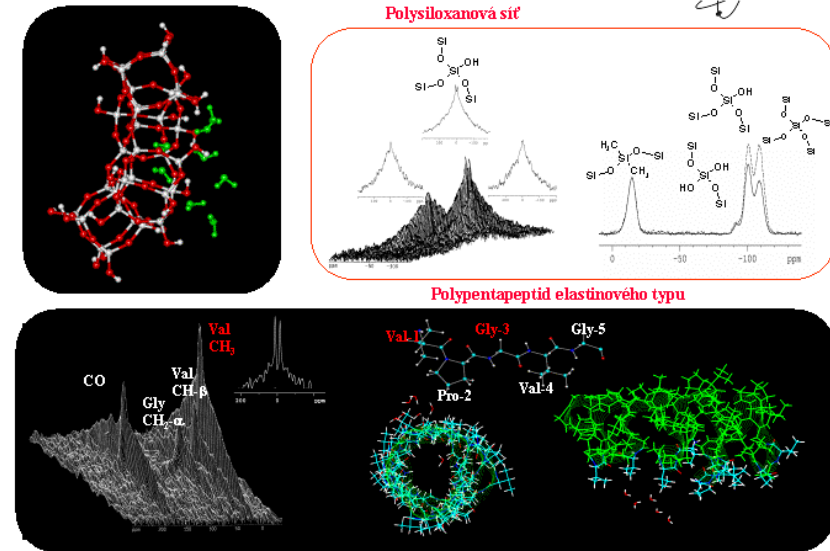
Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPCAS CR



Tento experiment také může velmi jednoduchým způsobem poskytnout informace o pozici externích molekul vody. Většinou je vodíkový signál relativně volné vody poměrně úzký. Tyto částečně imobilizované molekuly vody se ale mohou účastnit procesu CP, ovšem díky relativně vysoké pohyblivosti je účinnost přenosu polarizace velmi malá a tak při standardním nastavení experimentu by nově vzniklý signál byl obtížně detekovatelný. Při standardním nastavení nepoužíváme kvadraturní detekci, snímáme pouze cosinová data, a nosná vodíková frekvence je přesně v rezonanci s nejužším signálem. Pokud ale nosná vodíková frekvence nebude přesně v rezonanci, ale bude zde nějaký offset 2-3 kHz, pak se ve spektru objeví dublet. A právě takovýto dublet naznačuje přítomnost molekul vody a prostorovou blízkost k dané detekované funkční skupině. Její pozici v systému lze určit podle uhlíkového chemického posunu.

## Lokalizace molekul externí vody

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPCAS CR



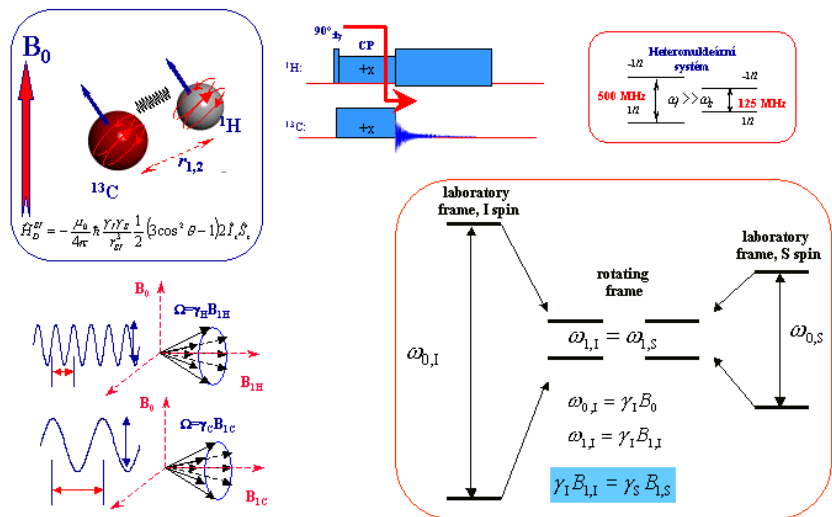
Např. v tomto případě siloxanové sítě, která je tvořena čtyřmi základními typy strukturních jednotek, je zcela zřejmé, že molekuly vody se shlukují kolem siloxanových jednotek s jednou hydroxylovou skupinou. To je pochopitelné. Na druhou stranu v případě tohoto polypeptidu, je situace zajímavější. Tento protein má ve vodném prostředí při teplotách nad 33 C nabývat zvláštní sekundární struktury –  $\beta$ -spirály. A je známo, že voda hraje zásadní roli při formování této konformace. Otázka je, kde se nachází strukturovaná nebo vázaná voda. Je to uvnitř spirály nebo na povrchu?? Kupodivu se ukázalo, že molekuly strukturně vázané vody, tedy ne zcela volné vody, se nachází na povrchu proteinu a to spíše v blízkosti methylových skupin. Dobrá, zdá se tedy, že lze tuto mimorezonanční modifikaci separace protonového dipolárního pole rozumně aplikovat. Existují i aplikace pro biologické materiály, kde byla tato technika použita k lokalizaci molekul vody v mezibuněčném prostoru.



# Separace heteronukleárních <sup>1</sup>H-X spekter

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPCAS CR

Flip-flop přechody – celková energie systému je konzervována

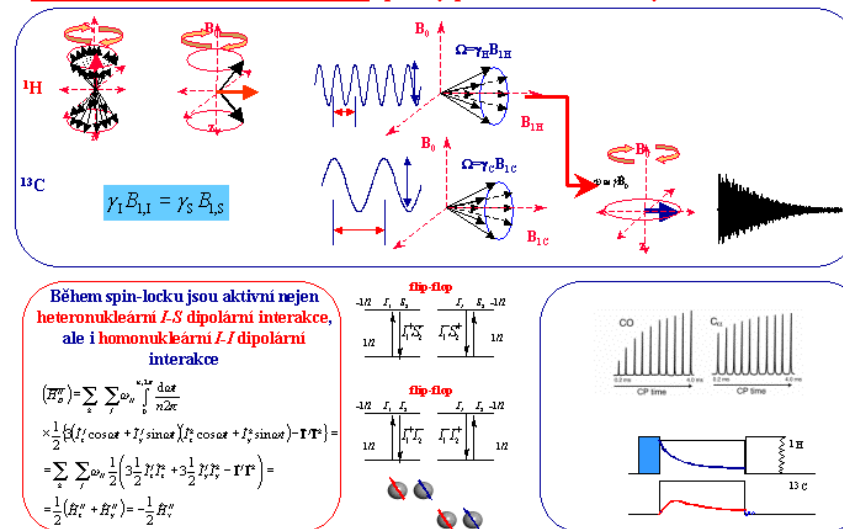


Do této chvíle jsme se zabývali separací homonukleárních <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H dipolárních interakcí podle chemického posunu. Zajímavé informace poskytují ale i heteronukleární dipolární interakce. Navíc pokud by se podařilo uzpůsobit experiment takovým způsobem, že je změříme jako pro izolované spinové páry, bylo by možno tato data využít i pro měření meziatomových vzdáleností a pro selektivní posouzení geometrie segmentálního pohybu. Jednou z nejjednodušších možností jak selektivně separovat heteronukleární dipolární interakce je využití cross-polarizace. Víme že během cross-polarizace dojde po splnění HH podmínky k heteronukleárním flip-flop přechodům. Hnací silou tohoto procesu je velikost heteronukleárních dipolárních interakcí. Je tedy zřejmé, že za určitých podmínek bychom informace o velikosti dipolární interakce mohli z procesu CP extrahovat.

# „Cross“-polarizace – dynamika

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPCAS CR

Dipolární I-J interakce jsou aktivní, spinový pár I-S není izolovaný

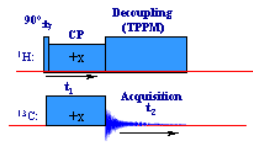


Během současně zapojených dvou rf polí se správně nastavenou amplitudou ustavíme dipolární kontakt a polarizace se začne přesouvat z vodíkového systému do spinového systému uhlíků a nakonec snímáme magnetizaci uhlíků. Z dynamiky CP vidíme že velikost heteronukleárních interakcí se promítne do rychlosti výstavby uhlíkové magnetizace. Takováto výstavbová závislost je ale téměř nepoužitelná k nějakým kvantitativním stanovením. Problém plyne z toho, že během spin-locku a tedy CP jsou aktivní nejenom heteronukleární dipolární interakce ale i homonukleární interakce zahrnující vodíkové spiny. Tyto homonukleární interakce samozřejmě způsobují flip-flop přechody a tak i spinovou difuzi a zprůměrování chování a vlastností vodíkové magnetizace. A tak během krátkého okamžiku přenosu polarizace se detailní a specifické informace o velikosti heteronukleární dipolárních zcela vytratí. Pro získání kvantitativních dat, ale musíme tyto homonukleární interakce během CP zcela potlačit.

## Vývoj $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ dipolární interakce během CP

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

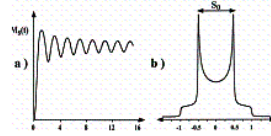
Vzorek nerotuje, izolovaný spinový pár  $I$ - $S$ , žádné dipolární  $I$ - $I$  interakce



$$(\Delta = \omega_{1I} - \omega_{1S} = 0)$$

$$r_{CH} = a \left( \frac{S_0}{2\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

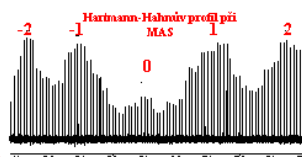
$$S_0 = D_{1S} \approx \frac{1}{r^3}$$



Štěpení mezi singularitami  $S_0$ , které je rovno  $D_{1S}$  může být použito k měření mezijaderné vzdálenosti.

Vzorek rotuje, izolovaný spinový pár  $I$ - $S$ , žádné dipolární  $I$ - $I$  interakce

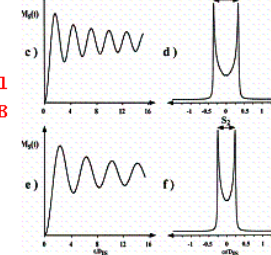
Podobné chování je sledováno i při rotaci vzorku, ale HH podmínka musí být přesně nastavena do rotační rezonance  $n=21$  nebo  $22$ .



$$(\Delta = \omega_{1I} - \omega_{1S} = \pm n \omega_r)$$

$$S_1 = \frac{D_E}{\sqrt{2}} \quad +/ -1 \quad \text{SSB}$$

$$S_2 = \frac{D_E}{2} \quad +/ -2 \quad \text{SSB}$$

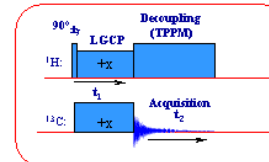


Teoreticky: V případě statického izolovaného spinového páru  $I$ - $S$  se magnetizace během CP vyvíjí obdobně jako pod vlivem spin-spinové skalární interakce. Magnetizace izolovaného spinového páru vykazuje oscilační chování. Frekvence této oscilace odpovídá velikosti dipolární interakční konstanty. FT této oscilace pro práškový materiál poskytne klasické Pakeovo spektrum, ve kterém štěpení přímo odpovídá dipolární interakční konstantě. Takovýto 2D experiment by umožňoval pro každý rozlišený atom uhlíku určit velikost dipolární interakce. Reálný experiment ale musíme provádět při rotaci vzorku pod magickým úhlem, kdy se ale HH profil rozdělí na rotační maxima. V těchto maximech je ale frekvence oscilace detekovaného signálu částečně redukována a má jinou frekvenci. Štěpení odpovídajícího dipolárního spektra je potom v jiném, ale přímém vztahu s dipolární interakční konstantou.

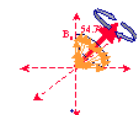
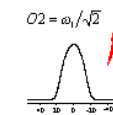
## Separace heteronukleárních $^1\text{H}$ - $X$ spekter

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

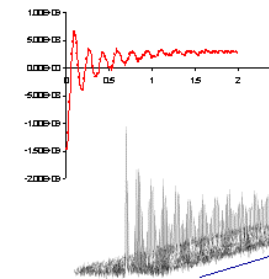
Potlačení dipolární  $I$ - $I$  interakce během spin-locku



Lee-Goldburg CP –  
mimorezonanční spin-lock  
(potlačení  $^1\text{H}$  spinové difuze CP)



Dodatečné škálování  
heteronukleární dipolární  
interakce  $D_{CH}$

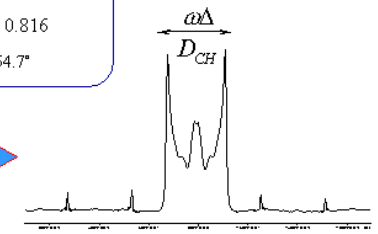


$$S_1 = \frac{D_E}{\sqrt{2}} \cos \theta_m = 12.5 \text{ kHz}$$

$$\sin \theta_m = 0.816$$

$$\theta_m = 54.7^\circ$$

FT

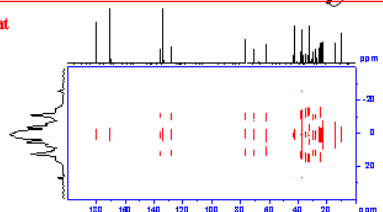
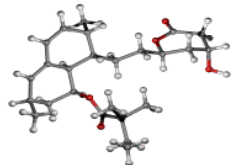


Navíc ale musíme odstranit a minimalizovat vliv homonukleárních dipolárních interakcí, které velmi rychle vedou k potlačení této oscilace. Jednou z možností jak odstranit vliv homonukleárních dipolárních interakcí mimorezonanční ozařování protonového spinového systému (LGCP). Po splnění mimorezonanční podmínky je protonová magnetizace uložena ve spin-locku ve směru efektivního pole a svírá se statickým magnetickým polem magický úhel. V tento okamžik jsou homonukleární interakce odstraněny a pokud zoptimalizujeme amplitudu druhého  $rf$  pole tak, aby nastalo maximální zesílení signálu, pak se magnetizace opět vyvíjí pouze pod vlivem heteronukleární dipolární interakce. Frekvence oscilace je při této LG cross-polarizaci ale ještě jednou redukována. Ovšem takto již lze provést reálný experiment a naměřit tak selektivně dipolární interakční konstanty pro všechny uhlíkové atomy, které rozlišíme v uhlíkovém NMR spektru.

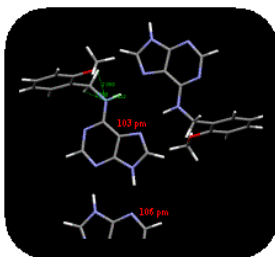
## Separace heteronukleárních $^1\text{H}$ -X spekter

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMCAS CR and JHPCAS CR

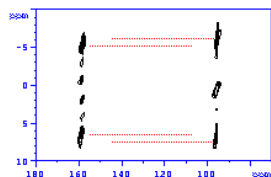
### Měření $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ dipolárních interakčních konstant



### Měření $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ dipolárních interakčních konstant



Vhodné k měření N...H vzdáleností ve vodíkových vazbách  
(Technika neselektivní pouze nejbližší dipolární interakce)

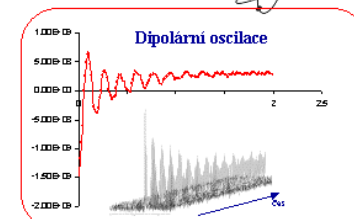
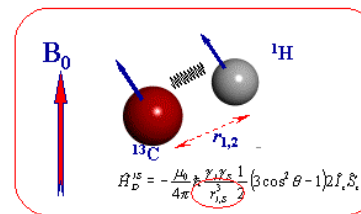


$$\omega_d = \frac{\mu_0 \gamma_{1\text{H}} \gamma_{15\text{N}}}{4\pi (r_{1,2})^3}$$

Zde jsou uvedena typická 2D dipolární spektra. Pro každý rozlišený uhlíkový nebo dusíkový atom je selektivně změřen dipolární profil. Tento typ experimentu může být s velkou výhodou využit k upřesnění pozice vodíkových atomů, které jsou zapojeny do tvorby vodíkových vazeb. Vztah mezi dipolární oscilací a meziatomovou vzdáleností je zcela zřejmý. Přesnost takového měření je obvykle +/- 2-3 pm.

## $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ dipolární interakce (pohybové průměrování)

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMCAS CR and JHPCAS CR



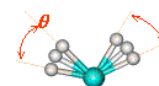
Amplituda segmentální (C-H) reorientace

Pohyb uvnitř kužele

$$S_{\text{CH}} = \left[ \cos \theta \left( \frac{1 + \cos \theta}{2} \right) \right]$$

rotačně difuzní pohyb

$$S_{\text{CH}} = 1 - \frac{3}{2} \langle \theta^2 \rangle$$

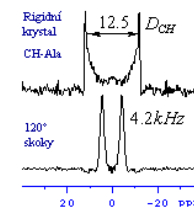


Parametr uspořádání

$$S_{\text{CH}} = \frac{D_{\text{CH}}}{D_{\text{CH}}^{\text{rig}}} = \frac{D_{\text{CH}}}{12.5 (\text{kHz})}$$

FT

Dipolární spektrum



To zní dobře, ale uvedený vztah je platný pouze pro zcela rigidní systémy. V případě existence jakéhokoli vnitřního nebo segmentálního pohybu s korelačním časem kratším než 40 μs dojde k pohybovému průměrování dipolární interakce. Naměřená interakční konstanta je tedy pohybově redukována - průměrována. 120° přeskoky např. vedou k potlačení dipolární interakce na jednu třetinu. To znamená, že v pohybovém průměrování je uložena informace o geometrii segmentálního pohybu. Poměr pohybově zprůměrované hodnoty a limitní hodnoty pro zcela rigidní systém udává parametr uspořádání a tento parametr uspořádání lze pro různé pohybové modely převést do amplitudy segmentálního pohybu tedy úhlu reorientace vektoru CH.

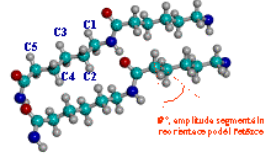


## Amplituda segmentální (C-H) reorientace

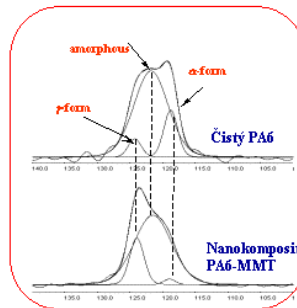
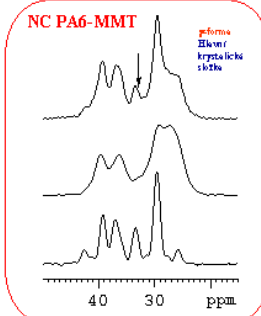
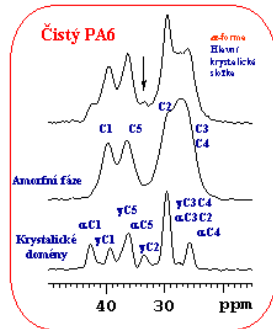
Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

- 1) Semikrystalický systém
- 2)  $\alpha$ -forma,  $\gamma$ -forma a amorfní fáze
- 3) Segmentální dynamika v amorfní oblasti
- 4) Selektivní experimenty

### Polymerní nanokompozit PA6-MMT



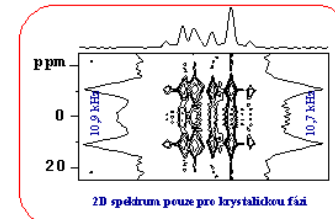
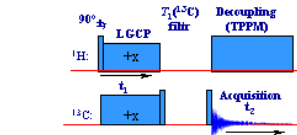
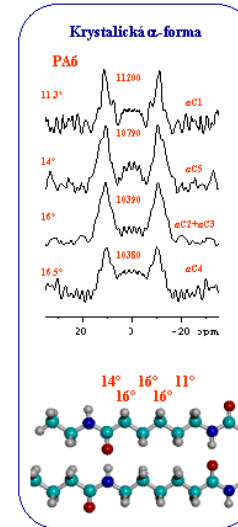
Standardní  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum



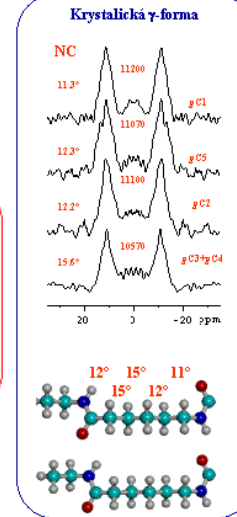
## Amplituda segmentální (C-H) reorientace

Joint Laboratory of Solid State NMR  
IMC AS CR and JHPC AS CR

### Selektivní měření jednovazebných $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ dipolárních interakcí v krystalické fázi



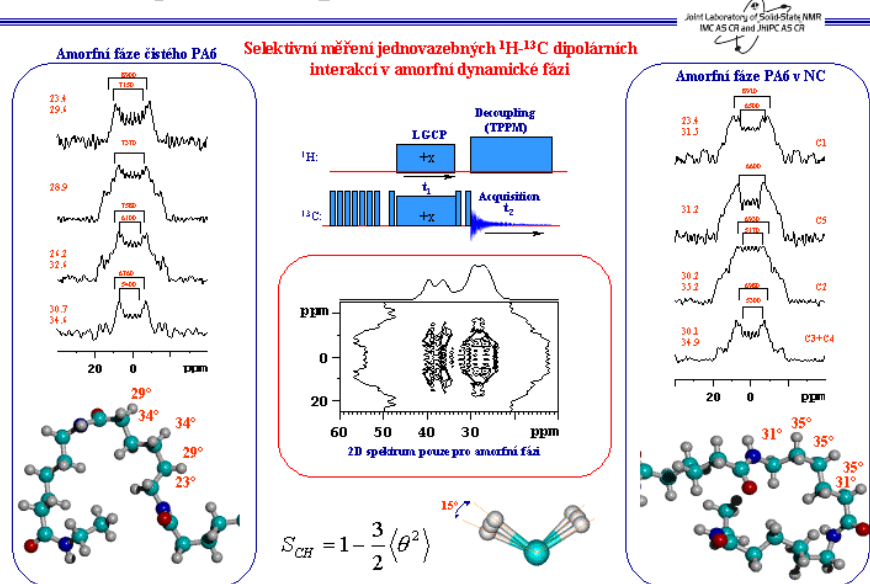
$$S_{CH} = 1 - \frac{3}{2} \langle \theta^2 \rangle$$



Tato technika je např. velmi užitečná pro posouzení a popis dynamiky jednotlivých segmentů polymerních řetězců. Je potřeba si uvědomit, že řada fyzikálních a mechanických vlastností polymerních systémů je přímo spojena s vnitřním molekulárním pohybem. Ovšem je potřeba si uvědomit, že situace je velmi často komplikovaná tím, že polymerní materiály jsou semikrystalické a navíc nejsou polymorfně čisté - obsahují více krystalových modifikací. Vzhledem k tomu, že jednotlivé komponenty nelze mnohdy spektroskopicky rozlišit - signály se překrývají, jsou standardně získaná data jakousi superpozicí všech pohybových stavů v systému. Příkladem může být systém, jehož základem je polyamid 6. Ten je tvořen dvěma krystalickými fázemi  $\alpha$  a  $\gamma$  a amorfni složkou. Je tedy zřejmé, že pro získání specifických informací musíme použít takové techniky, které umožní selektivní detekci a měření dipolárních interakcí v různých fázích.

Lze využít toho, že dynamika polymerních řetězců je v různých složkách systému různá. Např. zavedením  $T_1$  filtru docílíme toho, že rychle relaxující magnetizace amorfni složky zcela vymizí a my tak můžeme selektivně detekovat pouze dipolární data pro krystalické složky. Je tedy možné selektivně stanovit amplitudu reorientace každého polymerního segmentu. V tomto konkrétním případě je zřejmé, že amplituda je kolem  $15^\circ$  a že mírně stoupá od amidických skupin směrem do středu monomerní jednotky. Tato amplituda je podstatně větší než s jakou se můžeme setkat v krystalických materiálech malých organických molekul, kde je obvykle menší než  $3^\circ$ .

## Amplituda segmentální (C-H) reorientace



Pro selektivní detekci dipolárních spekter v amorfní fázi musíme použít inverzní postup. Nejprve zcela nasýtíme uhlíkovou magnetizací, pak během velmi krátké doby zrelaxuje <sup>13</sup>C magnetizace pouze v amorfní fázi, tu lze přímo excitovat a následně během inverzní CP z <sup>13</sup>C do <sup>1</sup>H donutit tuto uhlíkovou magnetizaci k dipolární oscilaci. Tuto magnetizaci pak detekujeme. Ze získaných dipolárních spekter pak lze opět popsat amplitudu reorientace polymerních segmentů nyní ale v amorfní složce. Je zcela patrné, že tato amplituda dosahuje dvakrát větší hodnoty než v krystalitech. Faktem je, že tato spektra mají poněkud jiný charakter a vzhled. V případě amorfní fáze je musíme stále považovat za superpozici různých pohybových stavů za jakousi distribuční křivku pohybových amplitud.

## Shrnutí

- a. Anizotropní interakce obsahují cenné informace o struktuře a dynamice.
- b. Techniky separace lokálních polí - separace podle chemického posunu.
- c. WISE - separace <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H dipolárních interakcí.
- d. Rychle a pomale rozřazování <sup>1</sup>H magnetizace - rigidní a mobilní segmenty.
- e. Spinová difuze - informace o pohybovém stavu se šíří přes prostor.
- f. Odhad velikosti domén v heterogenních systémech.
- g. Určení spin-difusního koeficientu.
- h. Lokalizace molekul vody - mimořezonanční WISE.
- i. LGCP - separace <sup>1</sup>H-X dipolární interakce.
- j. Potlačení <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H dipolárních interakcí během CP.
- k. Možnost měření meziatomových vzdáleností.
- l. Stanovení amplitudy reorientace molekulárních segmentů.