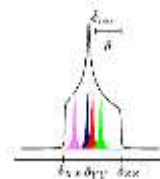
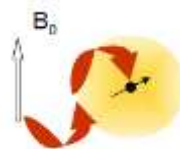
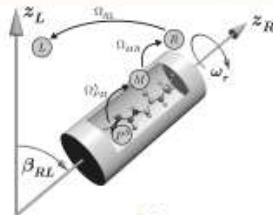


Autor:  
martina urbanová, Jiří brus

# Základní experimentální postupy NMR spektroskopie pevného stavu

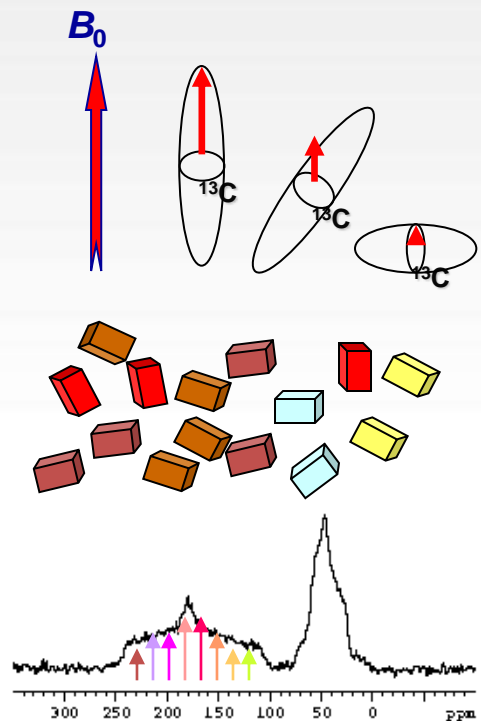
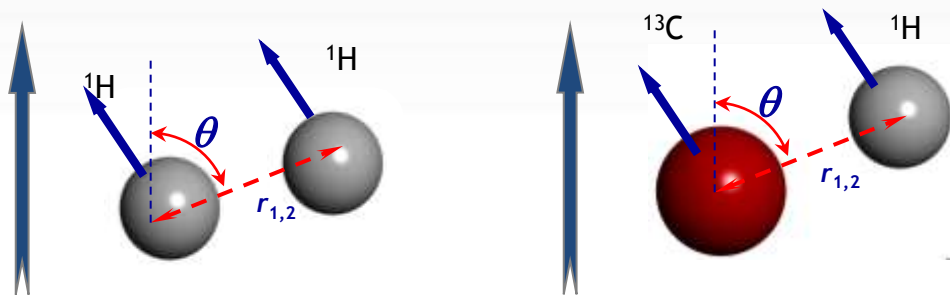


- anizotropní interakce v pevných látkách
- techniky rušení anizotropie jaderných interakcí
- techniky přiřazení signálů  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spekter

# Anizotropní interakce v pevných látkách

vzhled spektra (spektrální rozšíření) ovlivňují:

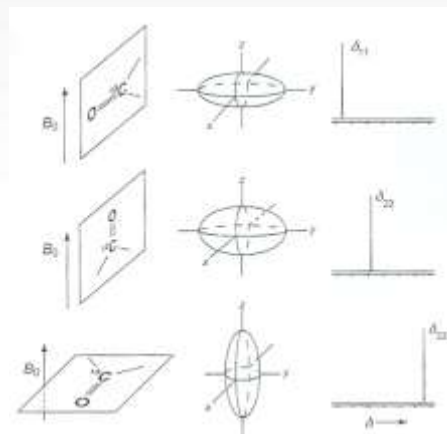
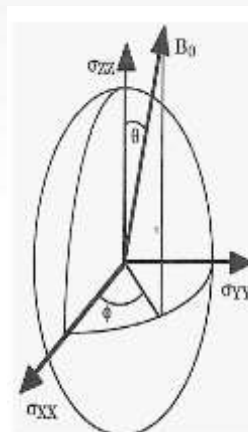
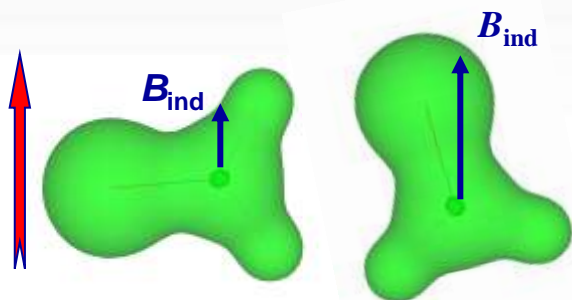
- anizotropie chemického posunu (CSA)
- homonukleární dipolární interakce
- heteronukleární dipolární interakce



# Anizotropie chemického posunu

## Anizotropie chemického posunu - Chemical Shift Anisotropy (CSA)

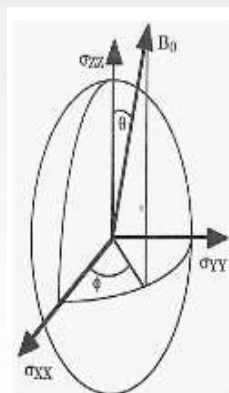
- původ v nesymetrickém stínění atomového jádra elektronovým obalem v různých směrech



# Anizotropie chemického posunu

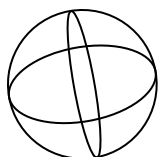
## Hamiltonián chemického posunu

$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} \left[ 3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos(2\phi) \right] \right\} \gamma B_0 \hat{I}_z$$



isotropní složka

$\sigma_{iso}$



anizotropní složka

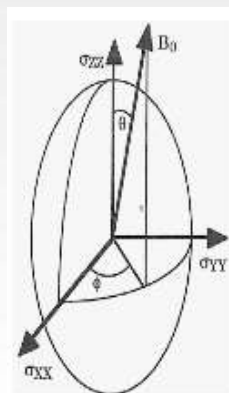
$$+ \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$



# Anizotropie chemického posunu

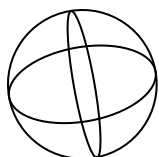
## Hamiltonián chemického posunu

$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos(2\phi)] \right\} \gamma B_0 \hat{I}_z$$



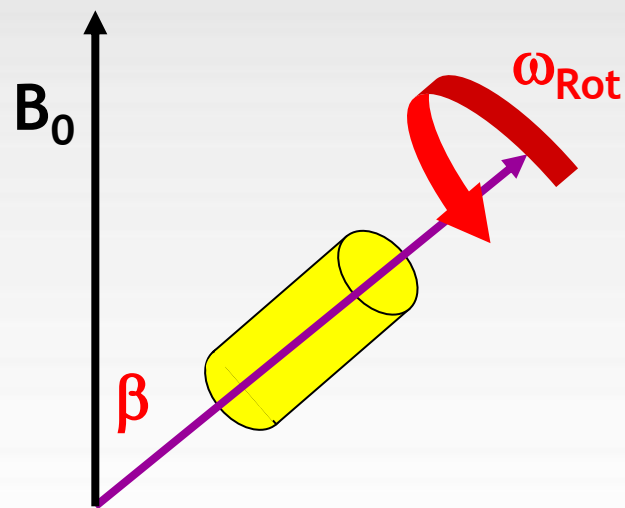
isotropní složka

$\sigma_{iso}$



anizotropní složka

$$+ \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$



$\omega_{Rot} \approx$  šířka spektra  
(kHz)  
(5 - 35 kHz)

# Rotace vzorku pod magickým úhlem a techniky rušení spinových interakcí

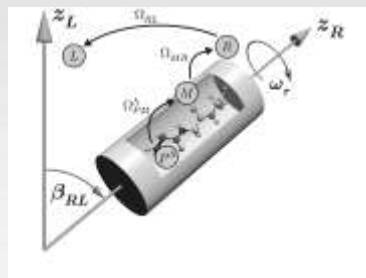
## ZrO<sub>2</sub> rotory

1.2 mm (<60kHz)

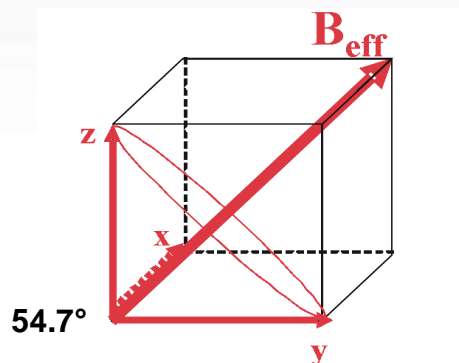
2.5 mm (<35kHz)

4mm (<20kHz)

7mm (<7kHz)



Pohybová implementace  
kubické symetrie  
měřenému systému



$$\delta_{eff} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3 = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3 = \delta_{iso}$$

# Rotace vzorku pod magickým úhlem a techniky rušení spinových interakcí

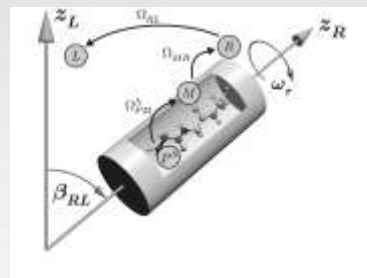
ZrO<sub>2</sub> rotory

1.2 mm (<60kHz)

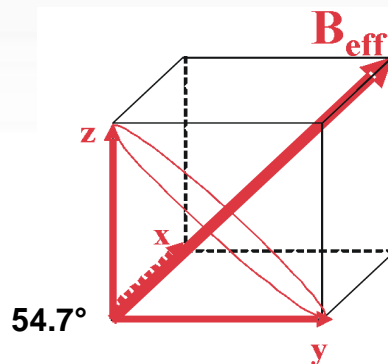
2.5 mm (<35kHz)

4mm (<20kHz)

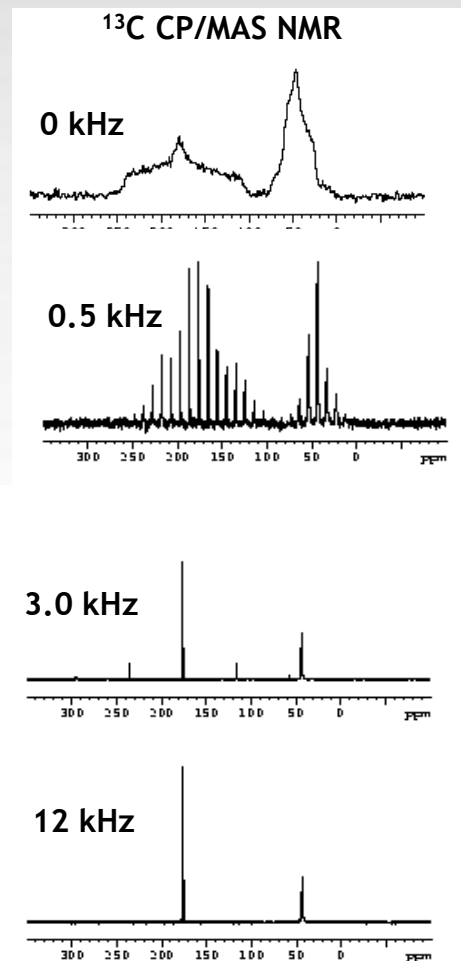
7mm (<7kHz)



Pohybová implementace kubické symetrie měřenému systému



$$\delta_{eff} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3 = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$$

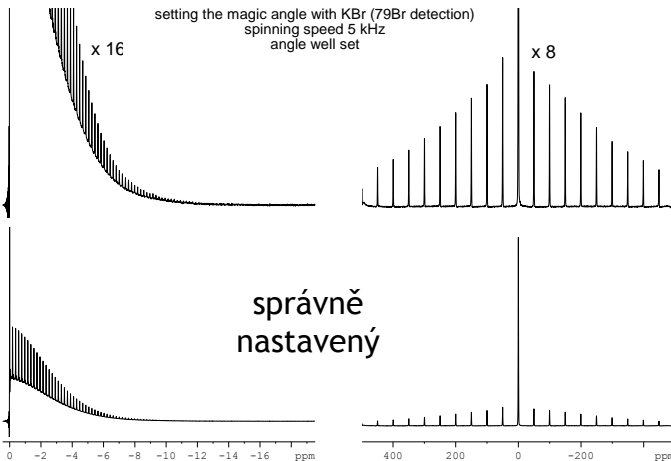
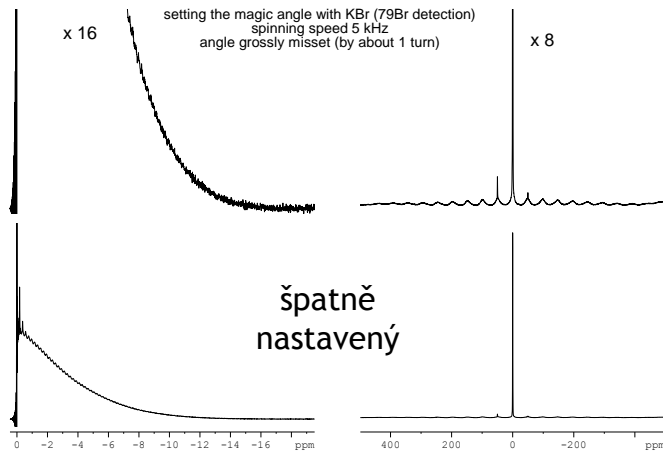




# Experimentální optimalizace MAS - KBr, glycin

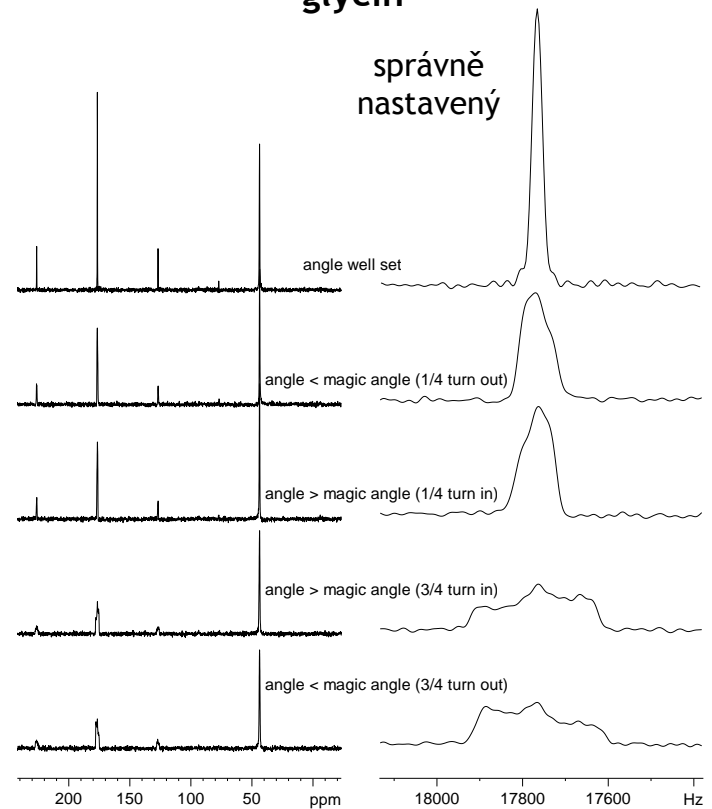
FID

spektrum



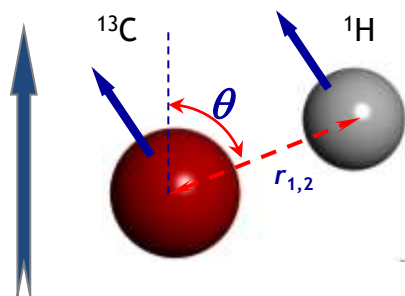
glycin

správně nastavený



# Dipolární interakce

## ■ dipól-dipólové interakce

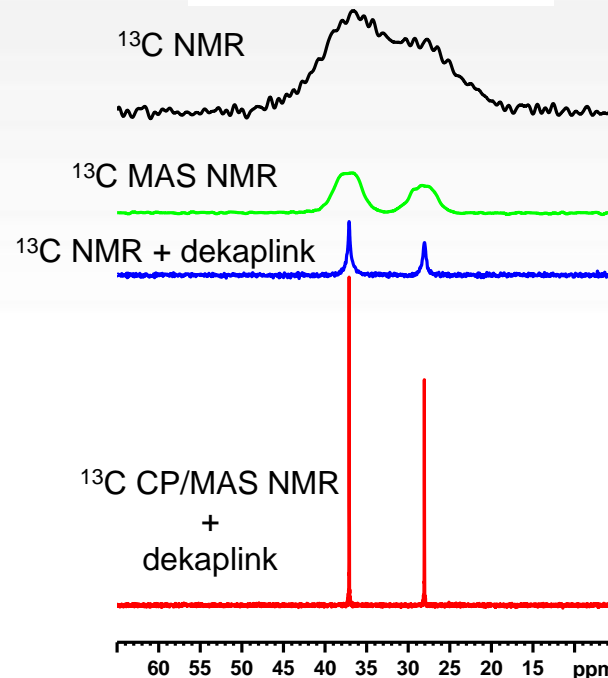
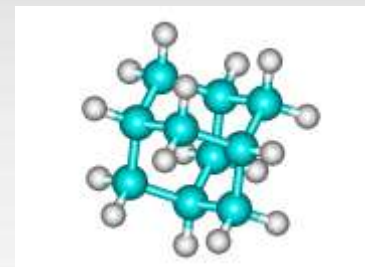


$$\hat{H}_D^{IS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{I,S}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) 2\hat{I}_z \hat{S}_z$$

*I* - jádro izotopicky hojně s vysokým *g*.  
*S* - jádro izotopicky řídké s nízkým *g*.

- velikost úměrná gyromagnetickým poměrům.
- nepřímo úměrný třetí mocnině vzdálenosti - (intramolekulární i intermolekulární působení).
- závislý na orientaci mezijaderného vektoru.

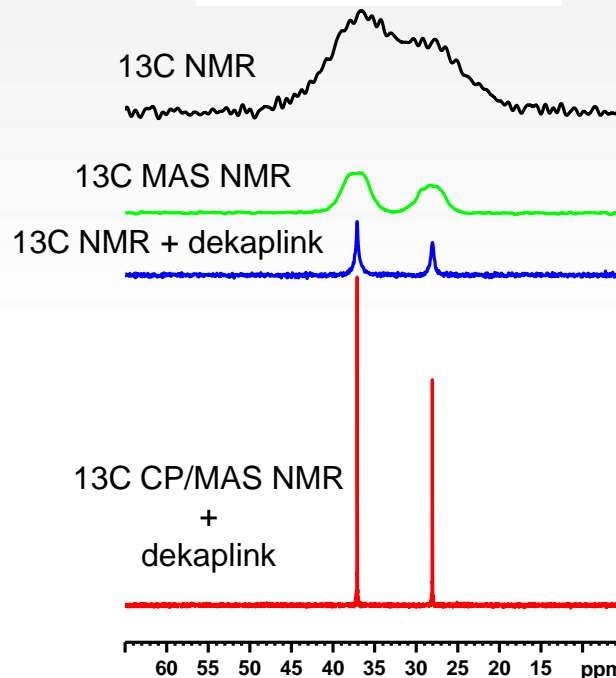
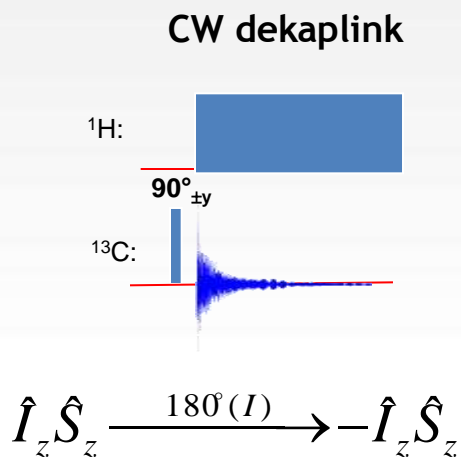
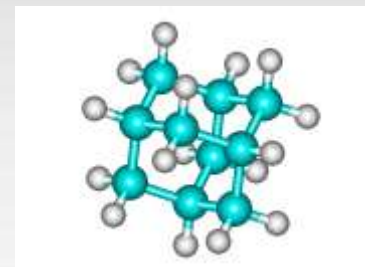
Adamantan



# Dipolar Decoupling - DD

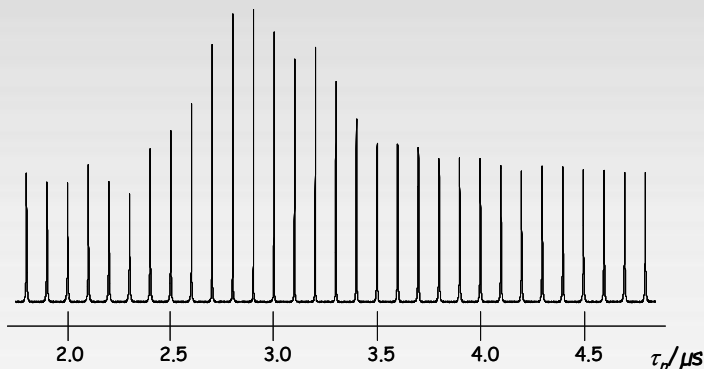
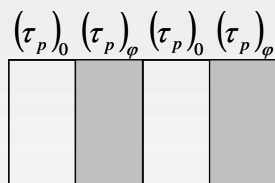
## Rušení dipolárních spinových interakcí Dipolar Decoupling - DD

Adamantan



# Dipolar Decoupling - DD

## Two Pulse Phase Modulated Dekaplink

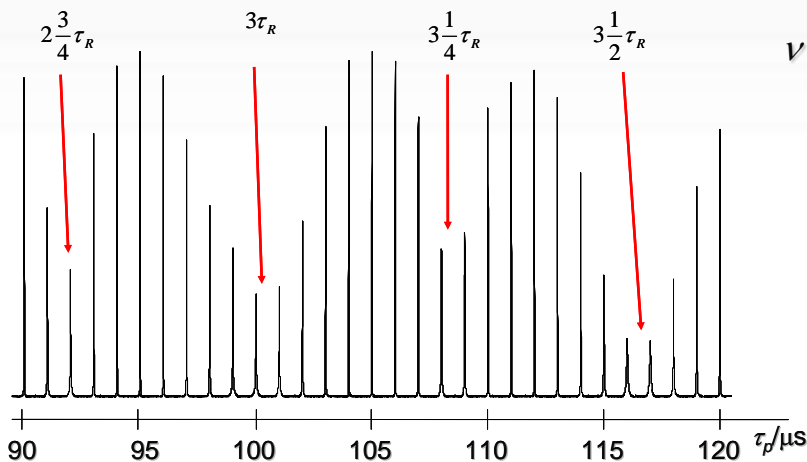
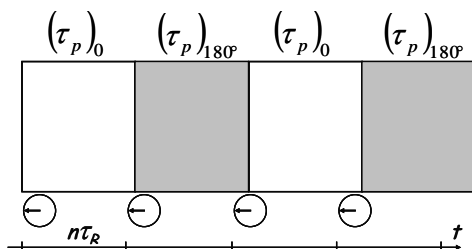


$\nu_{dec} = 150 \text{ kHz}$

Pulse duration:  $\tau_p \approx \tau_p - \varepsilon$ ;  $\varepsilon \approx 4.0 - 0.6 \mu\text{s}$ , to be optimised!

phase step:  $\varphi \approx 15^\circ$ , optimise, if needed!

## XiX Dekaplink



$\nu_{dec} = 150 \text{ kHz}$

pulse length:  $\tau_\pi = x \cdot \tau_R$ ,  $x \approx n$ , but  $x \neq n$ , ...

(recoupling at  $(n/4)\tau_R$ )

to be optimised!

# Praktické aspekty rušení anizotropních interakcí

## rotace vzorku pod magickým úhlem

- zcela odstraní CSA
- částečně odstraní heteronukleární dipolární interakce
- velmi omezeně odstraňuje homonukleární dipolární interakce

## Dipolární Decoupling

- zcela odstraní heteronukleární dipolární interakce
- částečně odstraňuje homonukleární dipolární interakce

## Mohou obě techniky spolupracovat ?

MAS odstraní dipolární interakce a dipolární decoupling dočistí zbytkové interakce ????

NE!!! Spíše pozorujeme interferenci

# Praktické aspekty rušení anizotropních interakcí

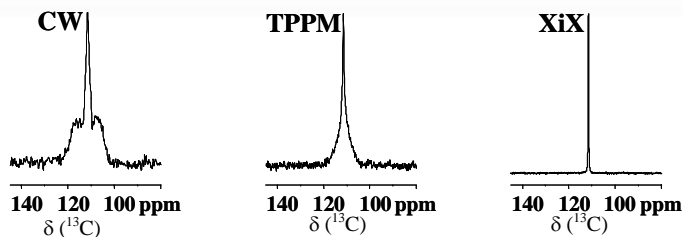
## rotace vzorku pod magickým úhlem

- zcela odstraní CSA
- částečně odstraní heteronukleární dipolární interakce
- velmi omezeně odstraňuje homonukleární dipolární interakce

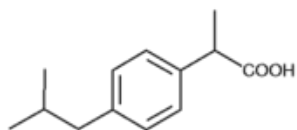
## Dipolární Decoupling

- zcela odstraní heteronukleární dipolární interakce
- částečně odstraňuje homonukleární dipolární interakce

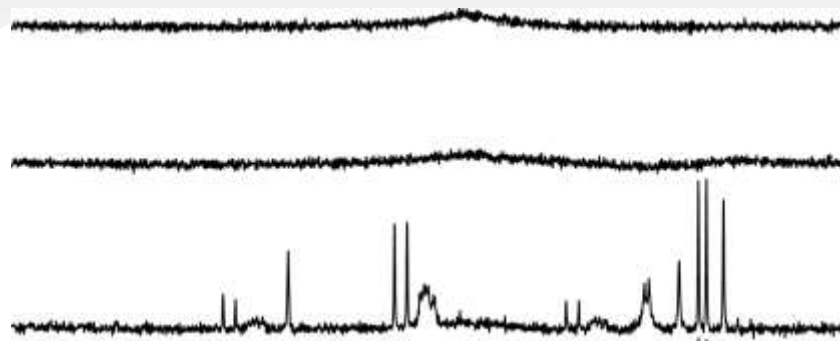
MAS - 30 kHz, dec - 150 kHz



# Experiment

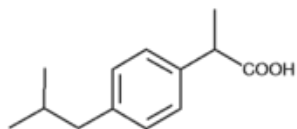


Ibuprofen (Ibaigin®)  
Zentiva

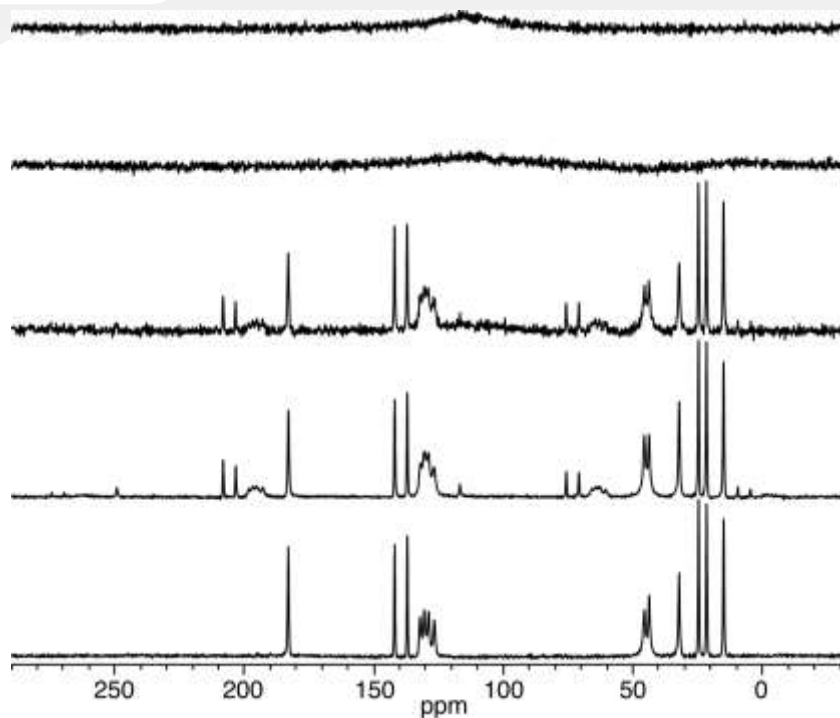


- Základní jednopulsní experiment s přímou excitací  $^{13}\text{C}$  jader bez rotace vzorku pod magickým úhlem a bez  $^1\text{H}$  dekaplinku.
  - 7 hodin měření
- Stejně jako výše uvedený přístup +  $^1\text{H}$  dekaplink.
  - 7 hodin měření
- Stejně jako výše uvedený přístup +  $^1\text{H}$  dekapling + rotace vzorku pod magickým úhlem (10 kHz) .
  - 7 hodin měření

# Experiment



Ibuprofen (Ibaigin®)  
Zentiva

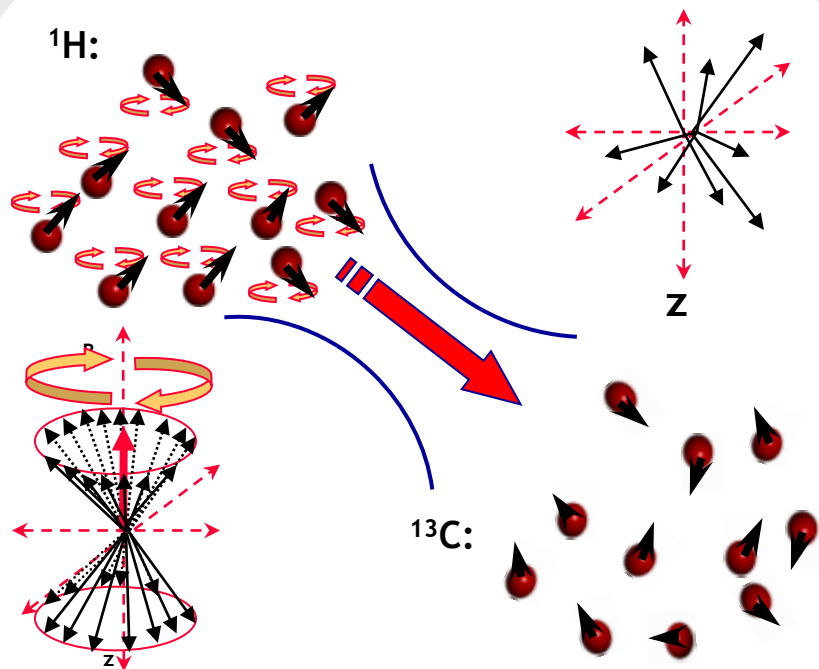


- Základní jednopulsní experiment s přímou excitací <sup>13</sup>C jader bez rotace vzorku pod magickým úhlem a bez <sup>1</sup>H dekaplinku.
  - 7 hodin měření
- Stejně jako výše uvedený přístup + <sup>1</sup>H dekaplink.
  - 7 hodin měření
- Stejně jako výše uvedený přístup + <sup>1</sup>H dekapling + rotace vzorku pod magickým úhlem (10 kHz).
  - 7 hodin měření
- Experiment s cross-polarizací, rotací vzorku pod magickým úhlem (MAS = 10 kHz) a dekaplinkem
  - 5 minut měření
- Experiment s cross-polarizací, rotací vzorku pod magickým úhlem (MAS = 17 kHz) a dekaplinkem
  - 5 minut měření



# Cross-Polarizace - CP

## Dipolární kontakt



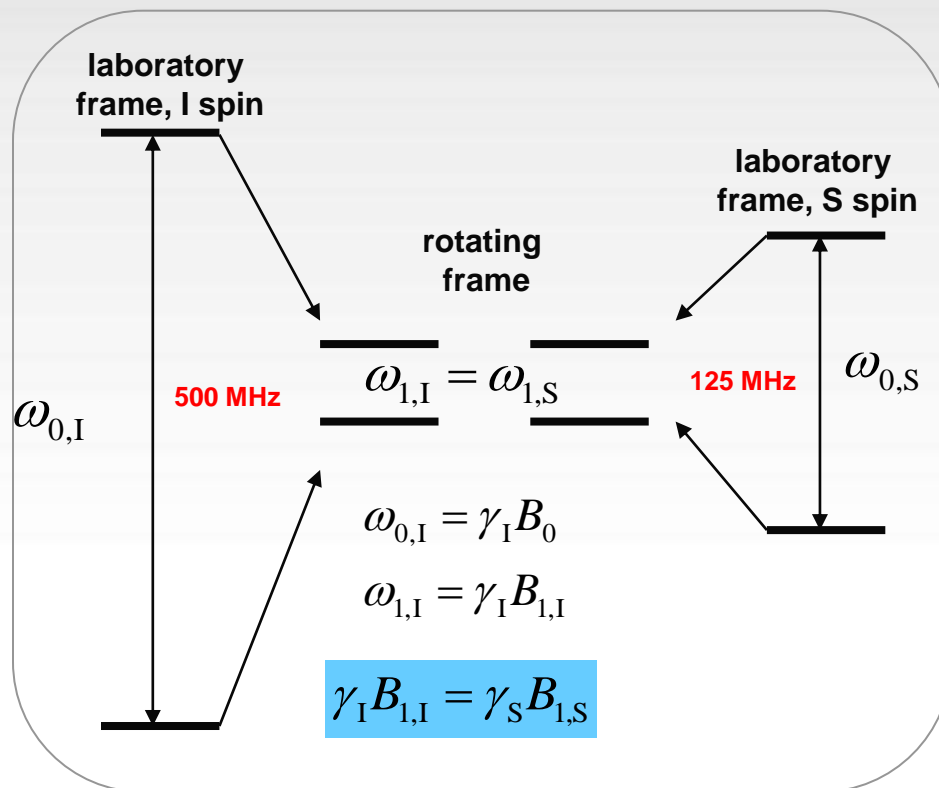
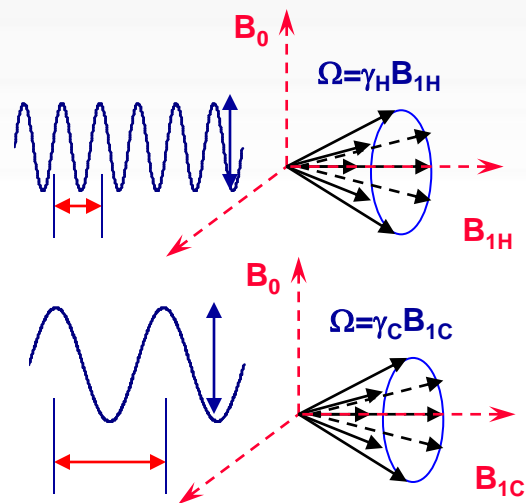
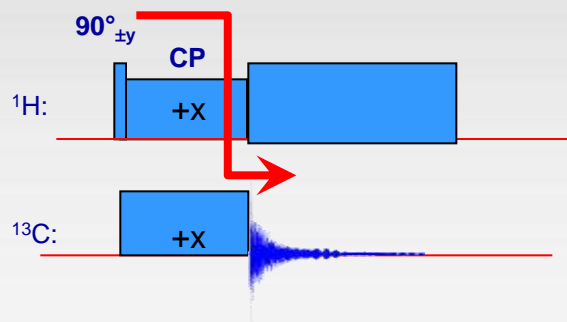
Magnetizace proudí z vysoce polarizovaných systémů do systémů málo polarizovaných

## Tepelný kontakt

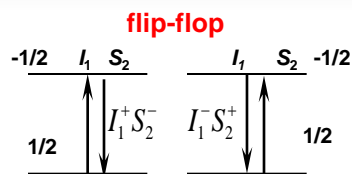
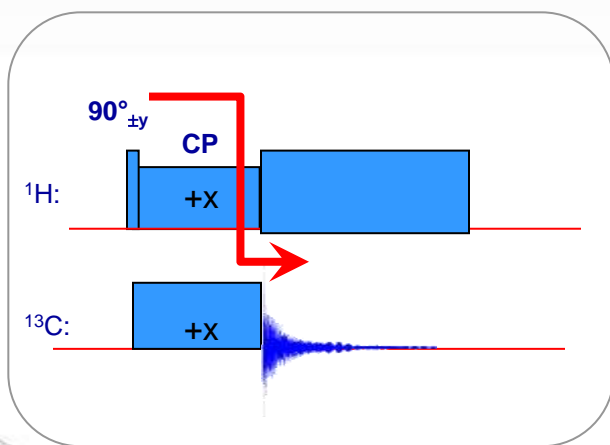
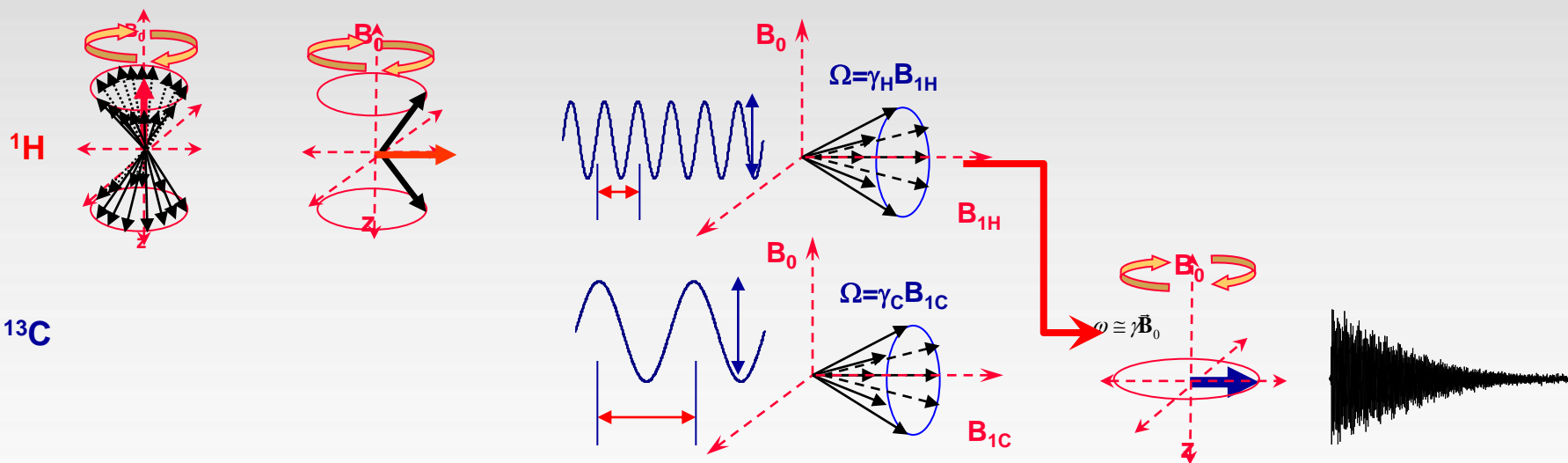


Teplo teče z horkého objektu do objektu s nízkou teplotou

# Cross-Polarizace - CP



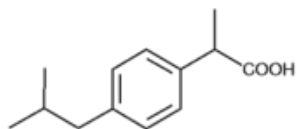
# Cross-Polarizace - CP



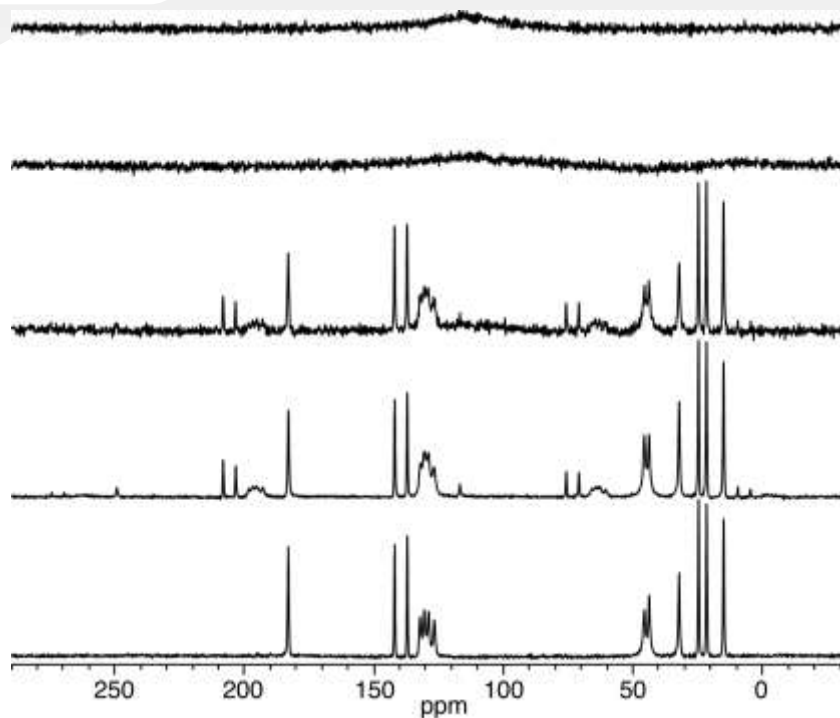
$$\gamma_{\text{I}} B_{1,\text{I}} = \gamma_{\text{S}} B_{1,\text{S}}$$

- Polarizace izotopicky hojných jader I.
- Snížení spinové teploty jader I v rotující soustavě souřadné.
- Ustavení kontaktu mezi I a S - spin-lock a HH kontakt.
- Detekce magnetizace S při současném dekaplinku I.

# Experiment



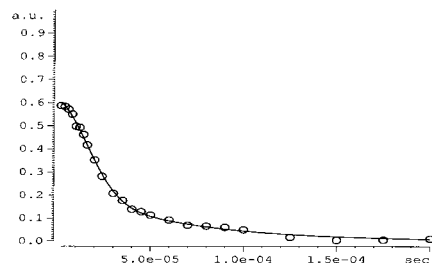
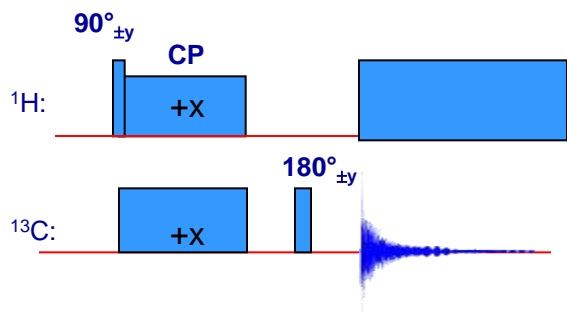
Ibuprofen (Ibaigin®)  
Zentiva



- Základní jednopulsní experiment s přímou excitací  $^{13}\text{C}$  jader bez rotace vzorku pod magickým úhlem a bez  $^1\text{H}$  dekaplinku.
  - 7 hodin měření
- Stejně jako výše uvedený přístup +  $^1\text{H}$  dekaplink.
  - 7 hodin měření
- Stejně jako výše uvedený přístup +  $^1\text{H}$  dekapling + rotace vzorku pod magickým úhlem (10 kHz).
  - 7 hodin měření
- Experiment s cross-polarizací, rotací vzorku pod magickým úhlem (MAS = 10 kHz) a dekaplinkem
  - 5 minut měření
- Experiment s cross-polarizací, rotací vzorku pod magickým úhlem (MAS = 17 kHz) a dekaplinkem
  - 5 minut měření

# Non-Quaternary Suppression - NQS

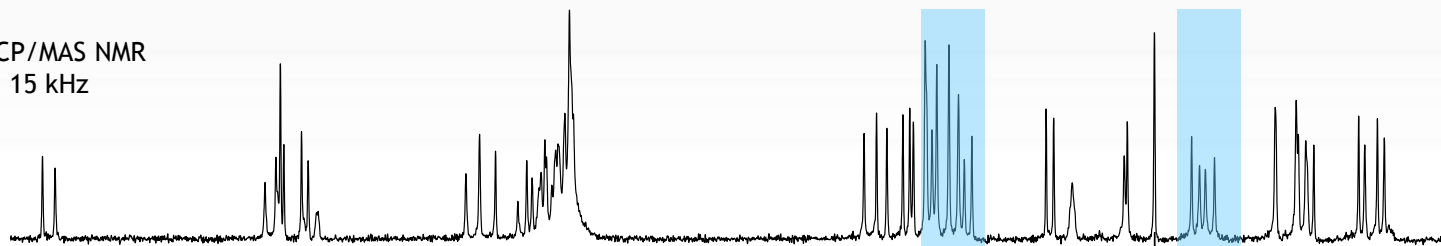
## $^{13}\text{C}$ CP/NQS/MAS NMR Non-Quaternary Suppression



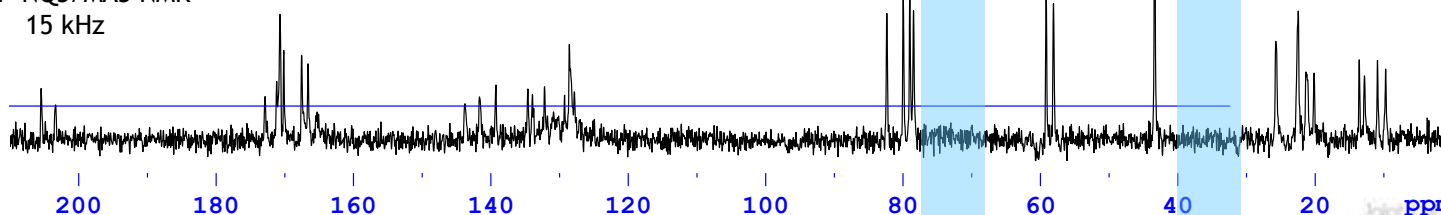
potlačení  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}$  signálů  
silnou dipolární interakcí

$\text{C}$  a  $\text{CH}_3$  signály zůstávají  
(vzdálené protony + rotace)

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR  
15 kHz

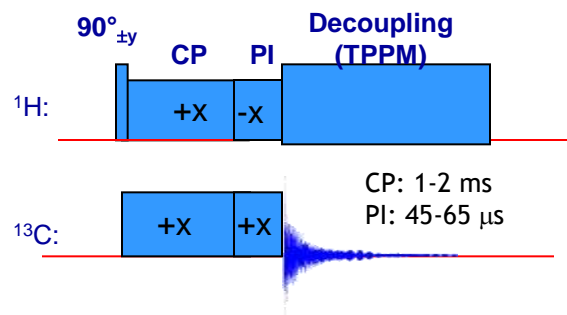


$^{13}\text{C}$  CP-NQS/MAS NMR  
15 kHz



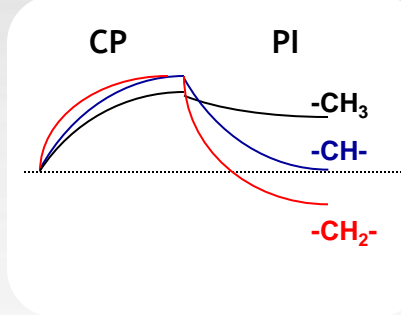
# Cross-Polarization Polarization Inversion - CPPI

## $^{13}\text{C}$ CPPI/MAS NMR Cross-Polarization Polarization Inversion



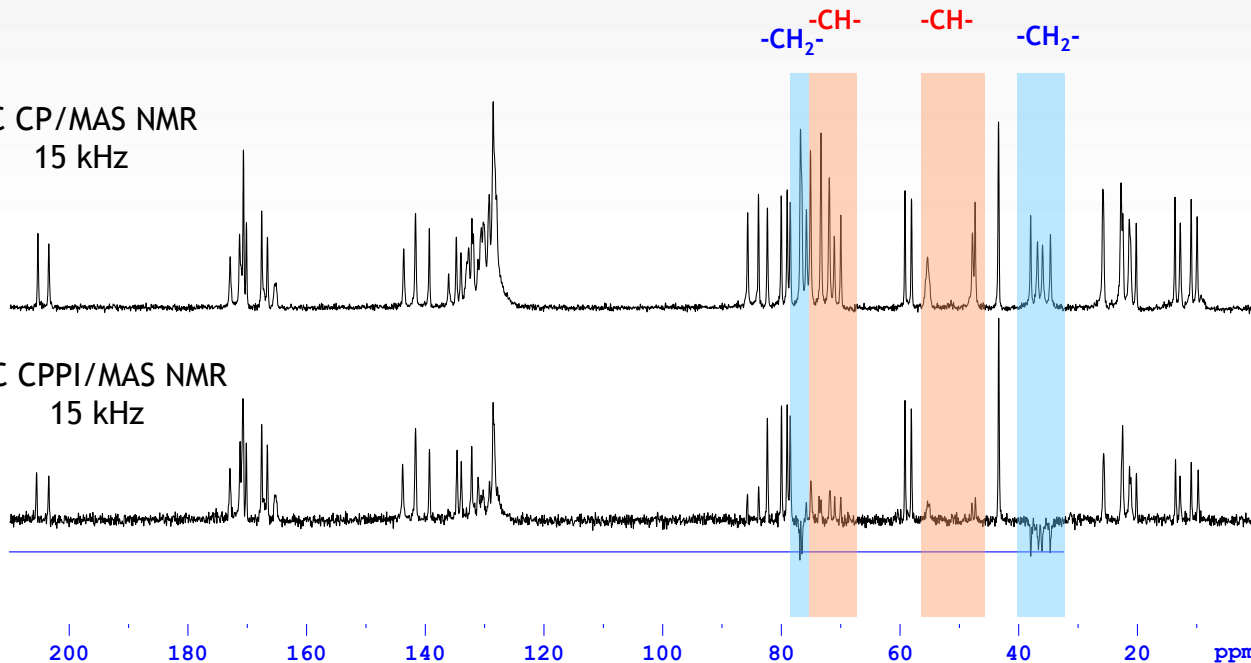
Rozhoduje dynamika cross-polarizace

1. CP - maximální signál
2. PI - depolarizace  
CH prochází nulovým bodem  
 $\text{CH}_2$  už je negativní



$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR  
15 kHz

$^{13}\text{C}$  CPPI/MAS NMR  
15 kHz



Čím silnější dipolární interakce tím rychleji se vystavuje  $^{13}\text{C}$  magnetizace

Nejrychleji pro  $\text{CH}_2 > \text{CH} > \text{CH}_3 > \text{C}$



# Základní experimentální postupy NMR spektroskopie pevného stavu



contacts:

brus@imc.cas.cz

+420 296 809 380

+420 296 809 378

+420 296 809 377

<http://www.imc.cas.cz/nmr/>

  
Joint Laboratory of Solid-State NMR  
IMC AS CZ and JHIPC AS CZ