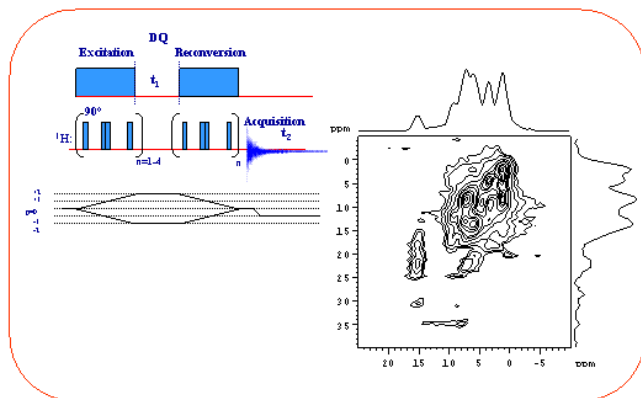


(8) Dvoukvantové ^1H - ^1H korelační techniky

Joint Laboratory of Solid-State NMR
IMC AS CR and JRPCC AS 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

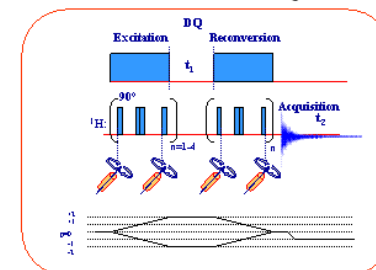
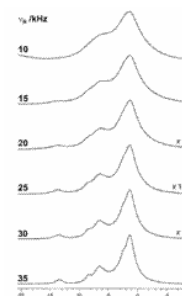
2D Dvoukvantové ^1H - ^1H korelační techniky

Joint Laboratory of Solid-State NMR
IMC AS CR and JRPCC AS CR

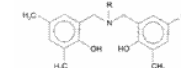
Steven P. Brown and Hans Wolfgang Spiess
Advanced Solid-State NMR Methods for the Elucidation of
Structure and Dynamics of Molecular, Macromolecular, and
Supramolecular Systems, *Chem. Rev.* 2001, 101, 4125-4155



Steven P. Brown
1972



- * Zúžení signálů - pouze rotace vzorku pod magickým úhlem 30 kHz.
- * Teplotně stabilní látka.
- * Řidká ^1H - ^1H interakční síť.
- * Neuplatňuje se spinová difuze.
- * Existence dvou dipolárně interagujících vodíkových atomů.
- * Meziatomová vzdálenost nepřesáhne 3-4 Å.



Ve všech předchozích kapitolách jsme se velmi často zabývali technikami, které vedou ke zužování NMR signálů. To je samozřejmě podstatné pro dosažení kvalitního spektrálního rozlišení. Díky tomu, ale často ztrácíme velice cenné informace o struktuře a pohyblivosti systému. Proto bylo nutné anizotropní informace vyvolat zpět, přivést opět na scénu. Jednou z těchto metod je i ^1H - ^1H DQ MAS NMR spektroskopie. Ta je založená na faktu, že dvoukvantová koherence (DQC) se vytvoří pouze tehdy, pokud spolu dipolárně interagují dva vodíkové atomy a to znamená, že jejich vzdálenost není větší než 3-4 Å. Zároveň je jasné, že se neuplatňuje spinová difuze. Protože spektrálního rozlišení je dosaženo pouze vysokou rotací vzorku pod magickým úhlem, lze tuto metodu použít pouze pro stabilní látky s relativně řídkou proton-protonovou interakční sítí, a které obsahují vodíkové atomy zapojené do sítě vodíkových vazeb. Ty mají specifické hodnoty chemických posunů.

Excitace DQ koherence (DQC)

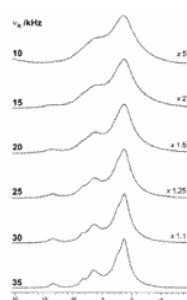
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JHPC AS CR

Steven P. Brown and Hans Wolfgang Spiess
Advanced Solid-State NMR Methods for the Elucidation of Structure and Dynamics of Molecular, Macromolecular, and Supramolecular Systems, *Chem. Rev.* 2001, 101, 4125-4155

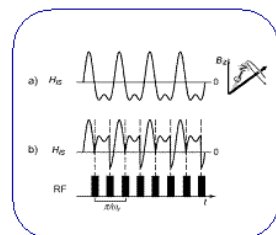
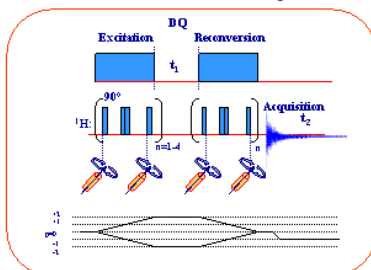


Steven P. Brown
1972

Dvoulantový Hamiltonián $H_{ss} - H_w$



- * DQC - není přímo sledovatelná - 2D experiment.
- * Rotor-synchronizovaný experiment.
- * Excitace - vývoj - zpětná konverze.
- * S klesající silou dipolárních interakcí - větší počet cyklů.

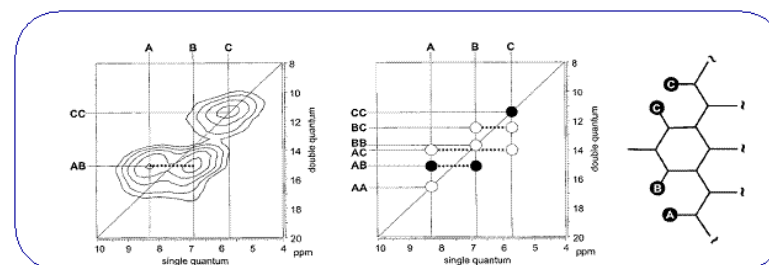
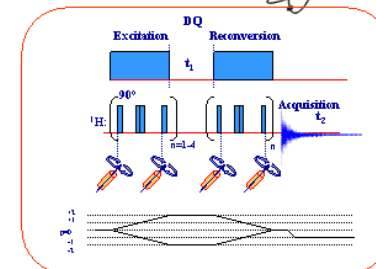


Protože DQC není přímo sledovatelná, je nutné použít 2D experiment. Nejprve musí být DQC řádně excitována, následně se vyvíjí podle dvou chemických posunů, pak musí být stejným způsobem převedena zpět na pozorovatelnou jednovantovou koherenci. Samozřejmě že pro vybrání pouze DQC musí být náležitě zvolen fázový cyklus. Stejnou pozornost j pak nutno věnovat i konverzi zpět na jednovantovou koherenci. Stejně jako v případě multipulsních experimentů existuje nebezpečí interference excitace s periodou rotace. Limitem pro excitaci je polovina periody rotace, v druhé by docházelo reverznímu vývoji. Proto jsou v polovině rotace aplikovány dva 90° pulsy, které přerušují a invertují vývoj takovým způsobem, že i ve druhé polovině periody rotace se magnetizace vyvíjí stejným směrem (nedojde k refokusaci). Experiment je tedy přísně rotor synchronizovaný.

Rotor synchronizované 2D DQ MAS spektra

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

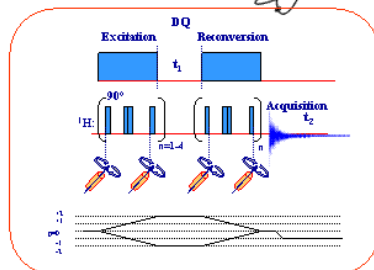
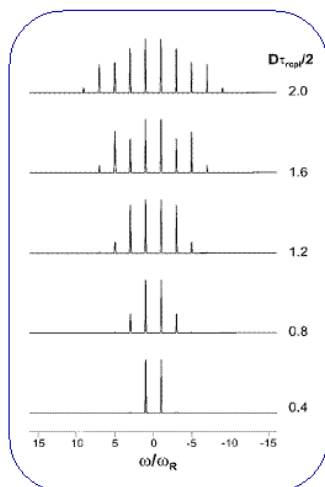
- * Inkrement DQC (t_r) = jedna perioda rotace.
- * Rotační signály jsou zcela potlačeny.
- * Excitace - vývoj - zpětná konverze.
- * S klesající silou dipolárních interakcí - větší počet cyklů.



2D experiment může být proveden dvěma způsoby. Tím prvním jsou rotor - synchronizovaná spektra, kdy inkrement pro vývoj DQC je přesně jedna perioda rotace. Tím je sice omezena spektrální šířka okna, ale rotační signály jsou potlačeny a magnetizace je tak koncentrována v centrálních signálech. Zde je uvedeno typické DQ spektrum. Frekvence ve dvoulantové dimenzi je jednoduše součet jednovantových frekvencí. Ve spektru můžeme identifikovat dva typy signálů. Signály autokorelační, to znamená že magneticky ekvivalentní jádra jsou blízko sebe (např. jádra C). Také lze identifikovat korelační signály dvou různých jader (AB). Získané spektrum podává jasnou informaci o lokální geometrii vodíkových atomů. Při předpokladu izolovaných párů účinnost excitace DQC je úměrná dipolární interakční konstantě a z toho plyne, že semikvantitativní informace lze získat integrací signálů. Intenzita signálů je nepřímo úměrná r^6 .

^1H - ^1H DQ MAS rotační signály

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR



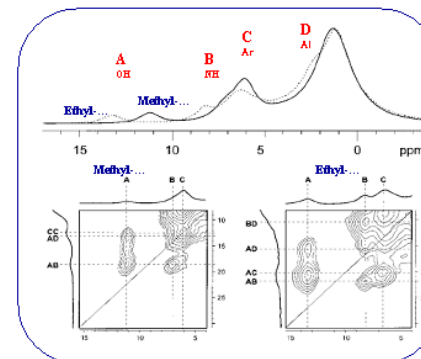
$$S(t_1, t_2 = 0) = (\sin[3(\pi\sqrt{2})D \sin(2\beta) \cos(\gamma) + 2\pi\nu_R t_1] N_{T_R}) \times \sin[3(\pi\sqrt{2})D \sin(2\beta) \cos(\gamma) N_{T_R}]$$

Simulace rotačních spekter - určení lokální geometrie malých klastřů vodíkových atomů.

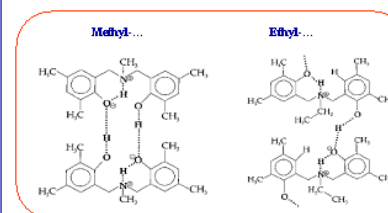
Rotor synchronizovaná spektra poskytují kvalitativní a semikvantitativní informace o prostorové vzdálenosti mezi vodíkovými atomy. Kvantitativní informace lze však získat z analýzy intenzit rotačních signálů. Pokud t_1 perioda není inkrementována synchronizovaně s periodou rotace, pak se ve 2D spektrech objeví rotační signály. Mechanismus vzniku rotačních signálů je poměrně komplikovaný a je závislý na době excitace a zpětné konverze. S prodlužující se periodou „rekaplinku“ roste počet rotačních signálů. Sudé rotační signály mají nulovou intenzitu. Analýzou těchto spekter, numerickou simulací, lze získat informace o lokální geometrii malých klastřů vodíkových atomů. Tato simulace je však časově dost náročná.

Sít' a uspořádání vodíkových vazeb

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR



Polybenzoxaziny



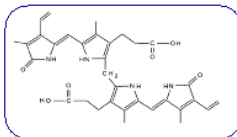
- * Dva deriváty – dvě rozdílná ^1H MAS NMR spektra.
- * NH a OH skupiny jsou jinak spojeny do tvorby vodíkových vazeb.

Jako první příklad jsou uvedena rotor-synchronizovaná spektra, která umožní rozlišit různá uspořádání sítě vodíkových interakcí mezi alkyl-substituovanými benzoxaziny. Ty následnou polymerací poskytují pryskyřice se zajímavými vlastnostmi. ^1H MAS spektra poskytují rozlišení dvou různých derivátů, methyl- a ethyl-substituovaných benzoxazinů, kde je jasně patrná změna v pozici signálů OH a NH skupin. Tato změna může být vysvětlena buď změnou afinity dusíku k vodíkovému atomu nebo celkovou změnou uspořádání vodíkových vazeb. Pro methylový derivát není nalezen žádný korelační signál mezi NH, případně OH a aromatickými protony. Pro aromatické protony je nalezen pouze autokorelační signál. Zatímco pro ethylový derivát jsou tyto korelační signály OH aromatickou zcela jasně patrné. To je jednoznačné potvrzení změny uspořádání vodíkových vazeb.

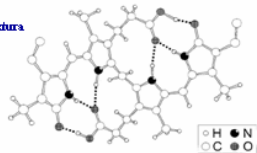
Upřesnění lokální geometrie

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR

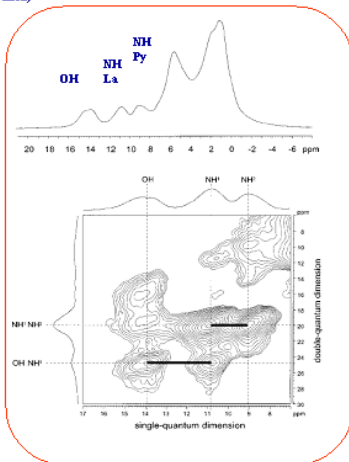
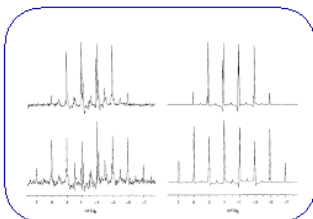
Bilirubin
(nesymetricky substituovaná
tetrapyrrol-dikarboxylová kyselina)



x-ray struktura



NH(P)...NH(L) = 0,186 nm
NH(L)...OH = 0,230 nm
H...H = 122°

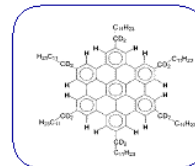


Příkladem, kde bylo využito simulace rotačních signálů pro přesnou lokalizaci vodíkových atomů je bilirubin. Ten sice poskytl krystal vhodný k rtg. difrakci (zde je uvedena rtg-struktura). Ta naznačuje, téměř ideální geometrii pro vytvoření intramolekulárních vodíkových vazeb, kde jak laktamový tak pyrolový NH vodík interaguje s kyslíkem karboxylové skupiny. Ovšem pozice vodíkových atomů nebyly z difrakční experimentů stanoveny, pouze doplněny na základě geometrických předpokladů. A tak DQ ¹H MAS NMR může poskytnout hledaná strukturní data. V ¹H spektru lze jednoznačně rozlišit tři vodíkové atomy zapojené do tvorby vodíkových vazeb. Pouze proton s chemickým posunem 10,8 ppm je blízko k oběma sousedům – tento proton musí odpovídat NH v laktamovém cyklu. Simulace intenzit rotačních signálů získaných rotor-asynchronním experimentem pak podá informace o lokální geometrii.

„Ring-current“ efekt – polycyklické aromáty

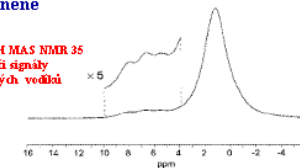
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR

Hexa-n-dodecylhexa-
peri-hexabenzocoronene

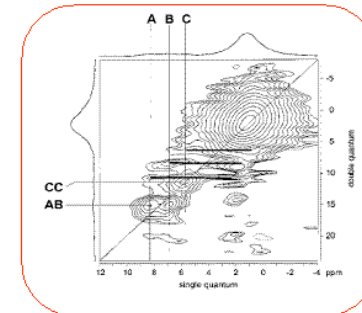
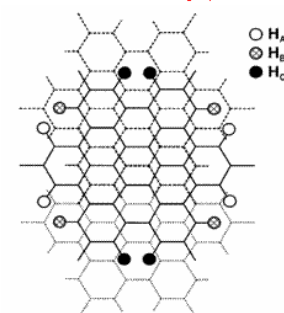


Předpoklad: 6-ti čtá osa
symetrie – jeden signál
aromatických H

Pozorování: ¹H MAS NMR 35
kHz – tři signály
aromatických vodíků



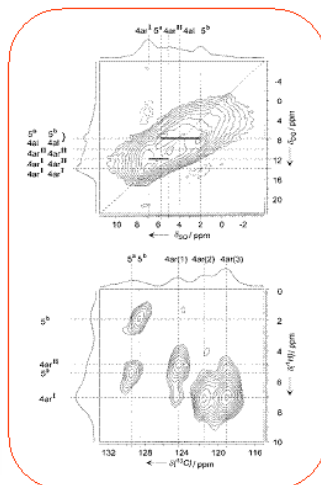
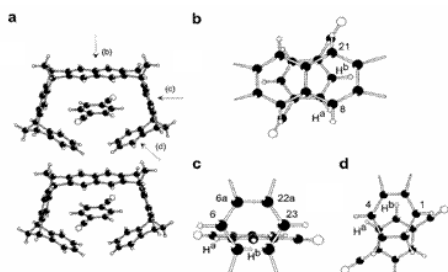
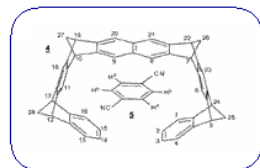
Vysvětlení: „stacking“ – některé vodíkové atomy se
dostávají pod vliv π -elektronů sousedních vrstev –
meziřivkové vzdálenosti je 0,3 nm



Pěkný příklad systémů ve kterém dochází k silným „ring-current“ efektům (kruhovým tokům, které mění hodnoty chemických posunů) jsou polycyklické aromatické sloučeniny. V tomto případě se jedná o hexa-n-dodecylhexa-peri-hexabenzocoronene. Existuje oprávněný předpoklad, že tato sloučenina s jasnou 6-ti čtí osou symetrie bude vykazovat pouze jeden signál aromatických vodíků. V ¹H MAS NMR spektru jsou však jasně patrné tři signály. Vysvětlení je dvojí, buď existují tři krystalograficky různá okolí, ale molekuly si ponechaly 6-ti čtí osou symetrii anebo došlo ke snížení symetrie díky pakování a uspořádání molekul v krystalu. A právě přítomnost autokorelačního signálu vodíku C a korelačních signálů AB naznačuje posunuté pakování molekul v krystalu a z toho plynoucí neekvivalenci vodíkových atomů. Toto uspořádání je příklad působení π - π interakcí.

„Host-Guest“ komplexy

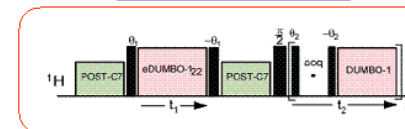
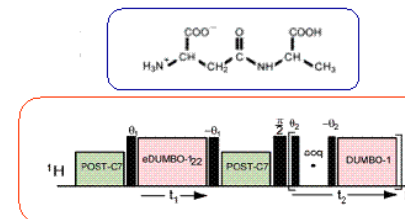
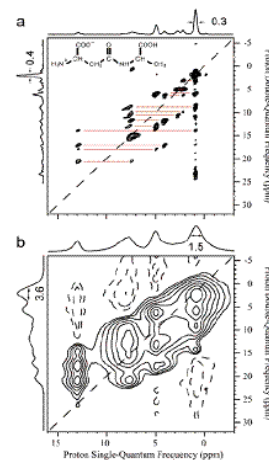
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JRPSCAS CR



Posledním příkladem je tento komplex. Dvoukvantový experiment umožnil přiřazení vodíkových atomů aromaticity 1,4-dikyanobenzenu. Rozdíl v jejich chemických posunech je značný, což je zřejmě opět důsledek kruhových proudů. K detailním přiřazením se však musela využít heteronukleární spektroskopie. Toto je totiž případ, kdy spektrální rozlišení dosažené pouhou rotací vzorku pod magickým úhlem je nedostačující. Výsledné struktury pak byly optimalizovány na základě kvantově-chemických výpočtů chemických posunů.

Jak dosáhnout lešního rozlišení

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JRPSCAS CR



Zavední homodekaplovacích
sekvencí do obou detekčních
period

Steven P. Brown, Anne Lesage, Be'ne' dicte Elena, and Lyndon Emsley

Probing Proton-Proton Proximities in the Solid State: High-Resolution Two-Dimensional 1H-1H Double-Quantum CRAMPS NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13230-13231.

Jak tedy opět dosáhnout lepšího spektrálního rozlišení a zachovat výhody dvoukvantového experimentu. Jednoduše tím, že do obou detekčních period se zavede homodekaplovací sekvence. Může to být známá FSLG, PMLG nebo jako v tomto případě empiricky zoptimalizovaný tvarový puls. Excitace a zpětná konverze DQC je dosažena pulsní sekvencí C7 ale věřím, že i BABA sekvence by byla použitelná. Vylepšení spektrálního rozlišení je zcela jednoznačné.

Shrnutí



- a. ^1H - ^1H korelace bez spinové difuze – dvoukvantové koherence.
- b. Přísně rotor-synchronizovaný experiment.
- c. Jak excitace DQC tak i zpětné konverze na SQC vyžadují stejnou pečlivost.
- d. Dosah pouze 3-4 Å.
- e. Dobrá selektivita.
- f. Autokorelační signály vznikají pouze ve specifických případech.
- g. Rotor-synchronizovaná detekce DQC – kvalitativní data.
- h. Rotor-asynchronní detekce DQC – rotační signály - kvantitativní data.
- i. Posouzení lokální geometrie a upřesnění pozice ^1H atomů – vodíkové vazby.
- j. Vhodné pro systémy s řídkou ^1H - ^1H interakční sítí.
- k. Spektrální rozlišení – MAS (někdy nedostatečné).
- l. Zavedení homodekaplovacích sekvencí do detkčních period – vzrůst rozlišení.