



Strukturní chemie II

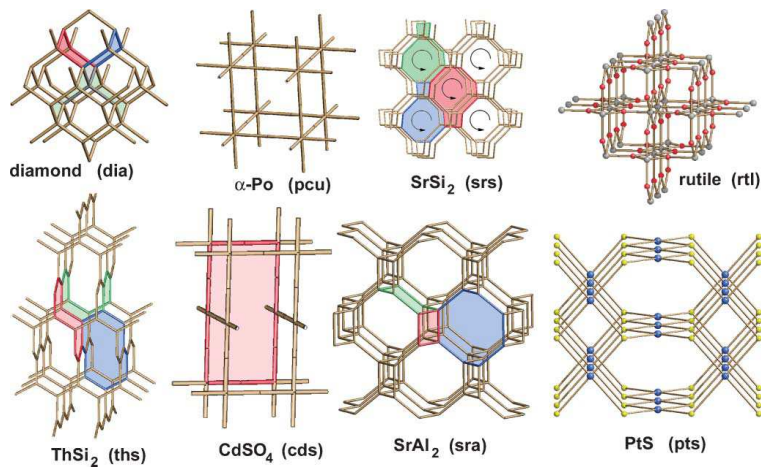
C9551

Nukleární magnetická rezonance

Radek MAREK 2011



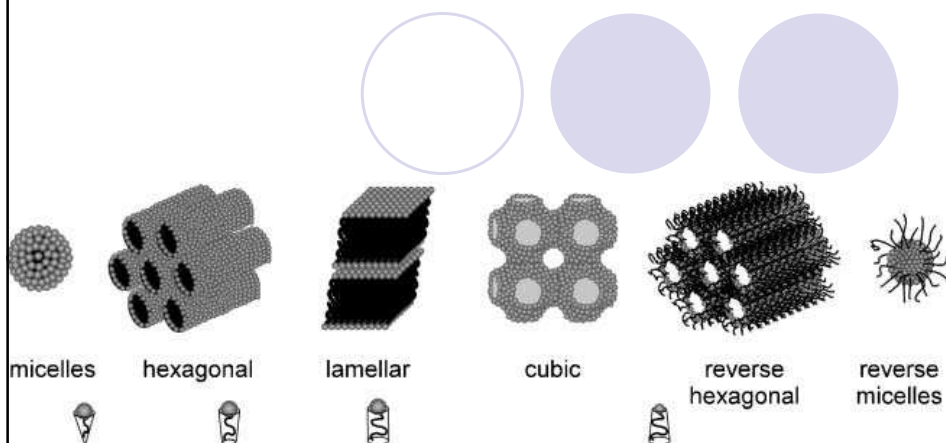
NMR pevné fáze MOTIVACE



NMR pevné fáze

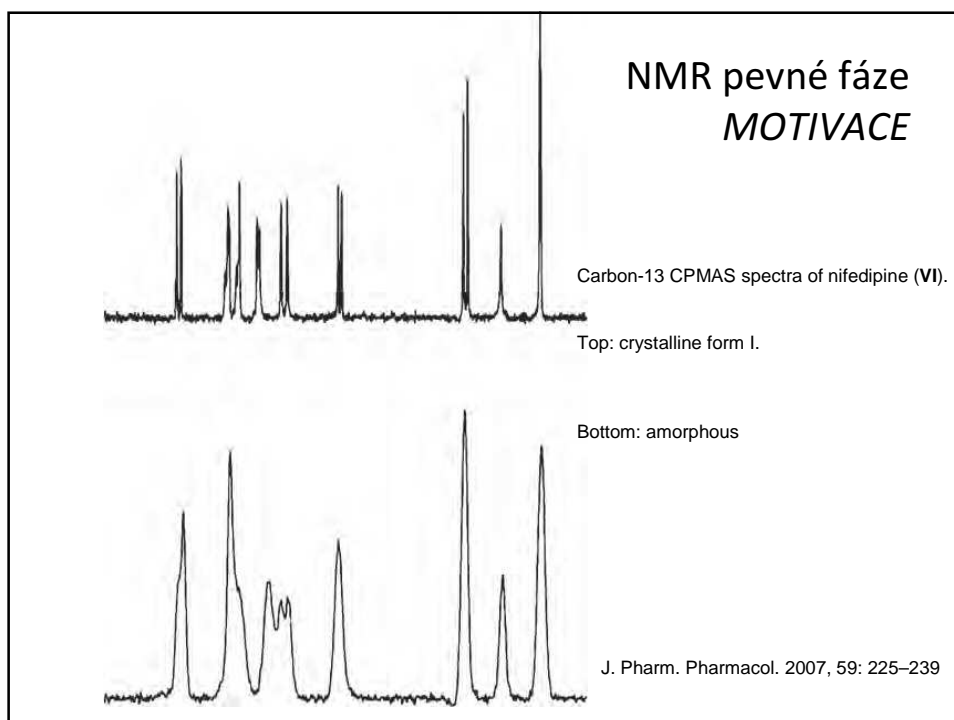
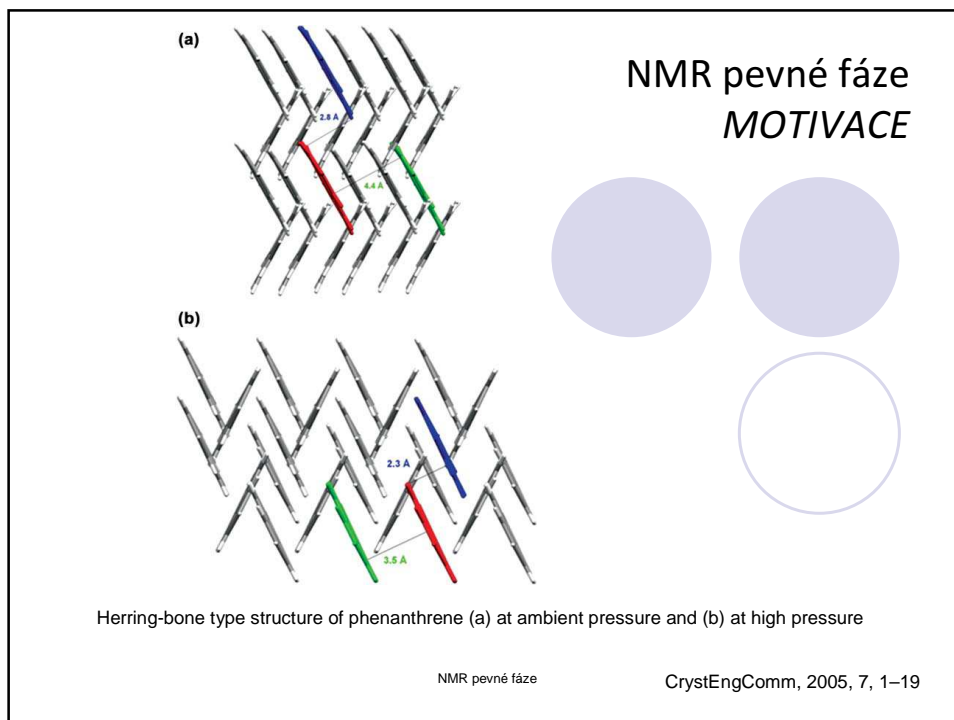
CrystEngComm, 2005, 7, 1–19

NMR pevné fáze MOTIVACE



NMR pevné fáze

CrystEngComm, 2005, 7, 1–19



NMR pevné fáze *MOTIVACE*

Polymorph is a solid crystalline phase of a given compound resulting from the possibility of at least two crystalline arrangements of the molecules of that compound in the solid state.

W.C. McCrone, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 2, Interscience, New York, p. 725, 1965

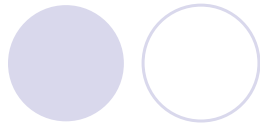
NMR pevné fáze

NMR pevné fáze *MOTIVACE*

Potentially different physical and chemical properties between polymorphs, solvates amorphous phases.

- **physical and thermal properties** (density, refractive index, melting points, free energy and chemical potential, **thermal stability**, **solubility**)
- **spectroscopic properties** (vibrational, rotational, electronic, NMR features)
- **kinetic properties** (**rate of dissolution**, stability, kinetics of solid-state reactions)
- **surface properties** (surface area, particle size distribution)
- **mechanical properties** (hardness, compression, thermal expansion, drying characteristics)
- **chemical properties** (**chemical and photochemical reactivity**)

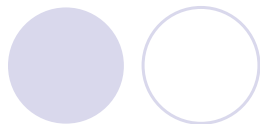
NMR pevné fáze



Pevná fáze

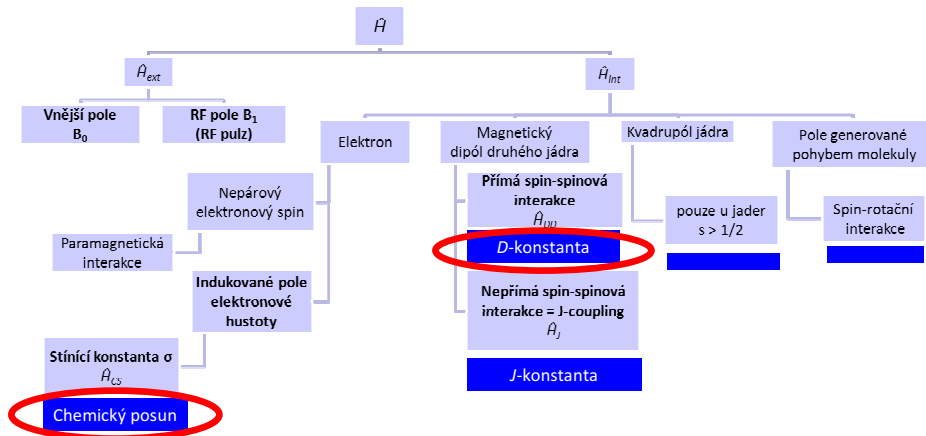
- vzorky v podobě monokrystalů, práškové formě (mikrokrystaly) či amorfni fáze
- omezen molekulární pohyb – anizotropie chemického posunu, výrazný efekt přímé dipolární a kvadrupolární interakce
- 100% koncentrace vzorku
- spektra „přesycena“ informacemi – vývoj technik ssNMR pro jejich extrakci

NMR pevné fáze



Interakce jaderného spinu

energie interakce spinu reprezentovaného operátorem \hat{I}_z s okolím vyjadřují jednotlivé členy spinového hamiltoniánu \hat{H}



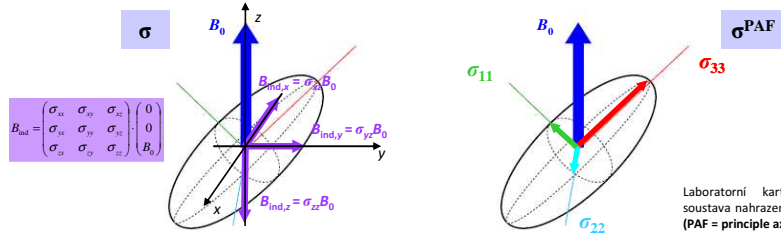
Atom v magnetickém poli

Anizotropní interakce v pevné fázi

Jaderné magnetické stínění

Stínící konstanta - tenzor

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}^{Lab} \xrightarrow{\text{diagonalizace}} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}^{PAF} = \sigma^{PAF}$$



Laboratorní kartézská souřadná soustava nahrazena hlavními osami (PAF = principle axes frame).

PŘÍČINY ANIZOTROPIE CHEMICKÉHO POSUNU

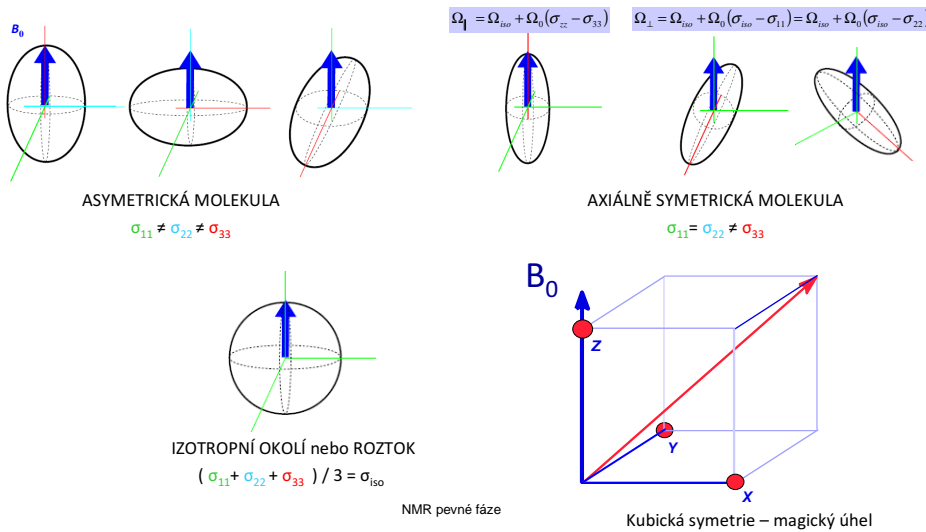
- omezený molekulární pohyb plně nekompensuje nesférický charakter elektronové hustoty molekul
- různé orientace mikrokrytalů v práškovém vzorku

$$\sigma_{iso} = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \text{ izotropní stínění}$$

NMR pevné fáze

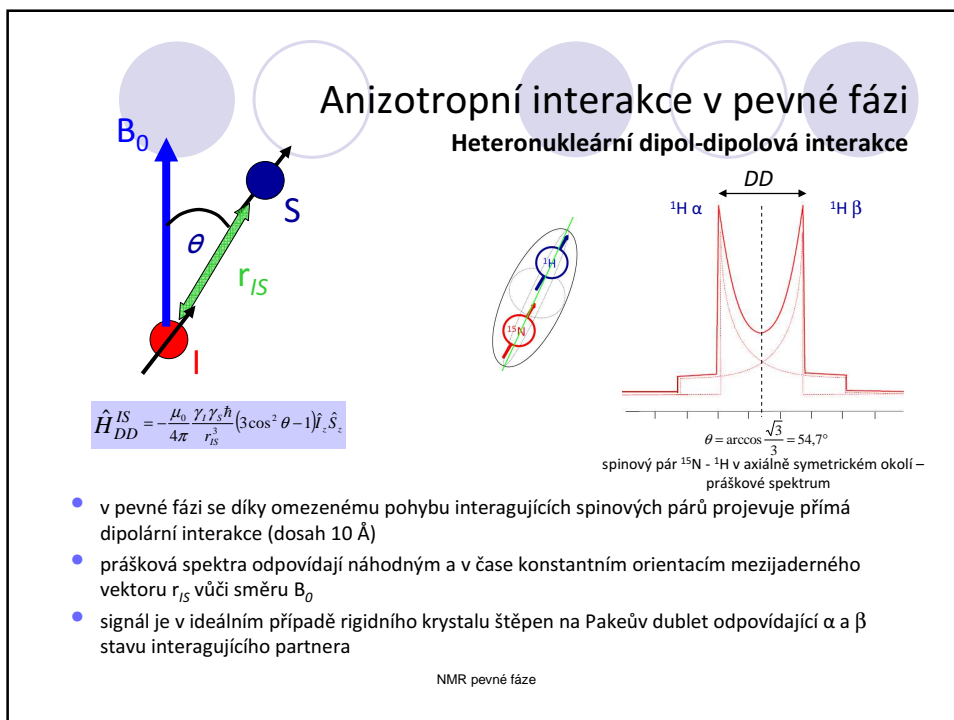
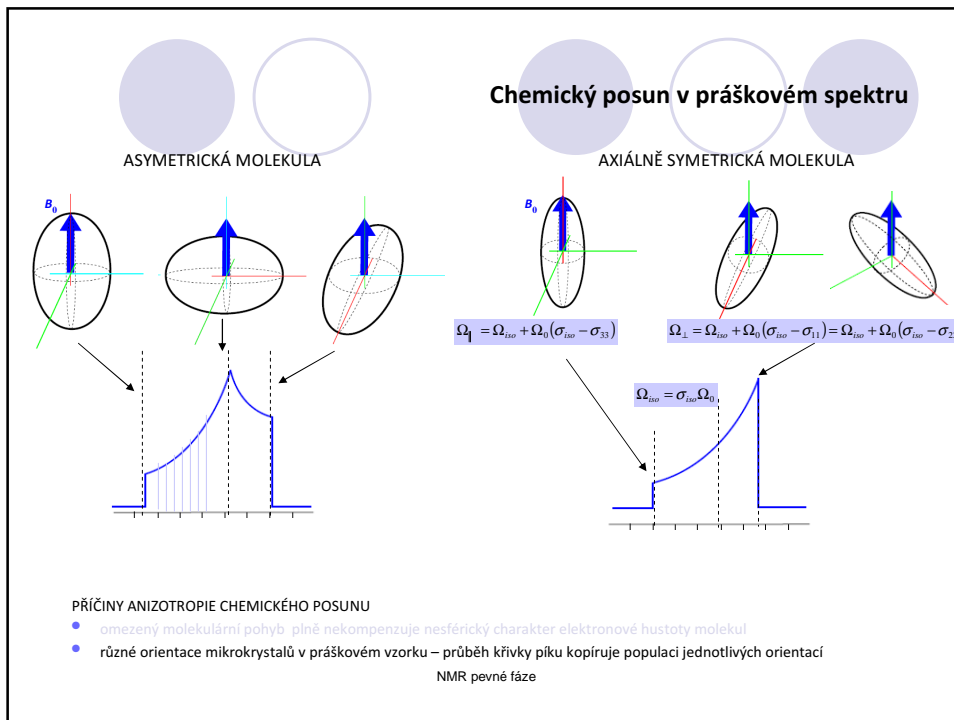
Anizotropní interakce v pevné fázi

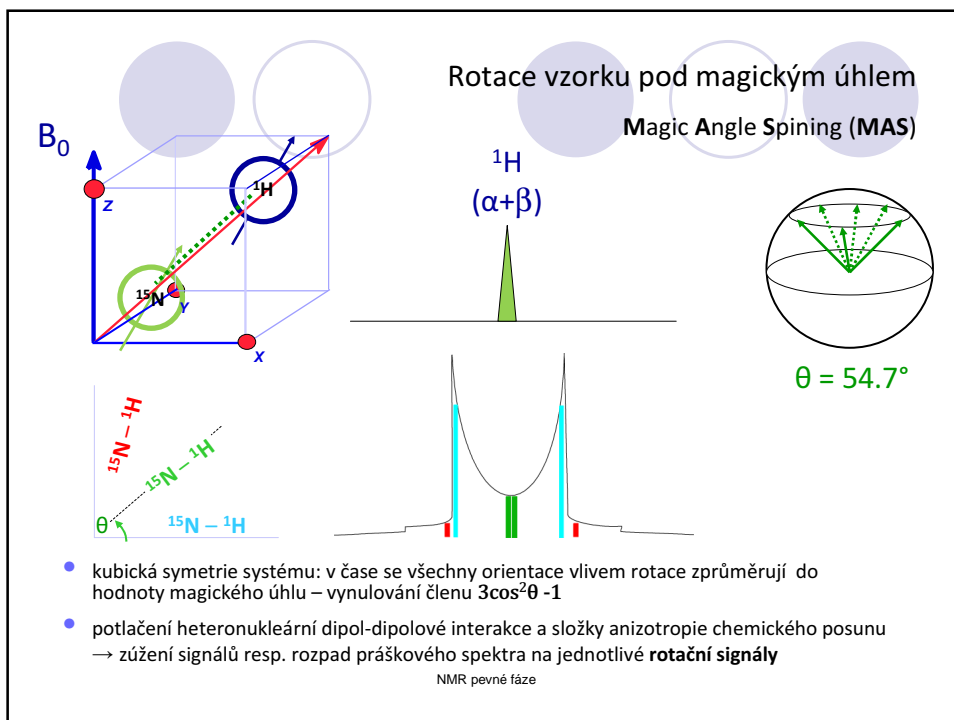
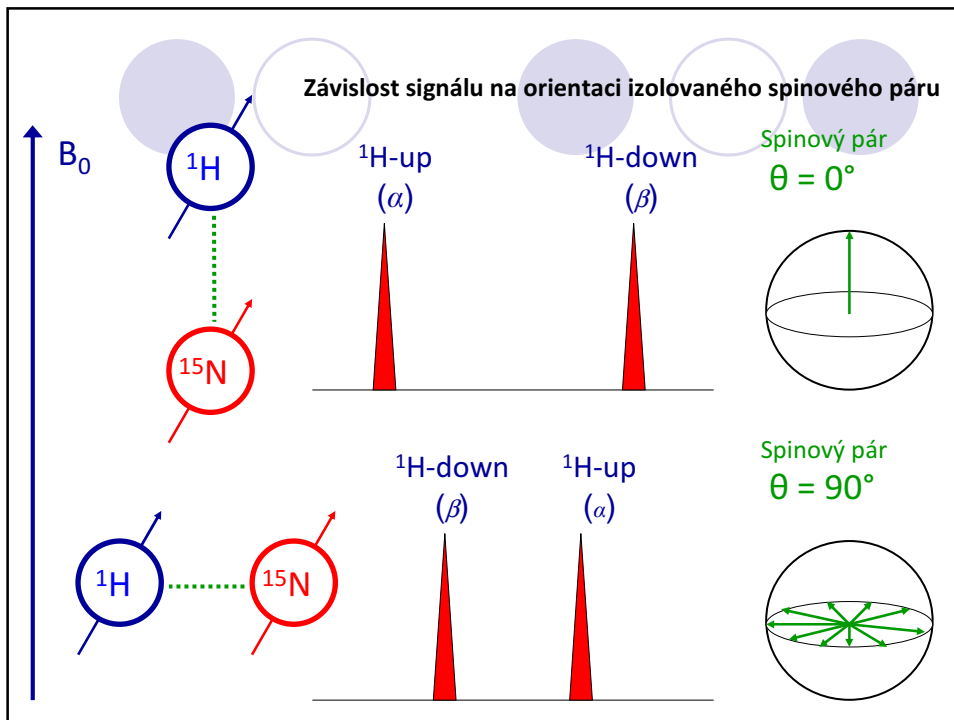
Jaderné stínění

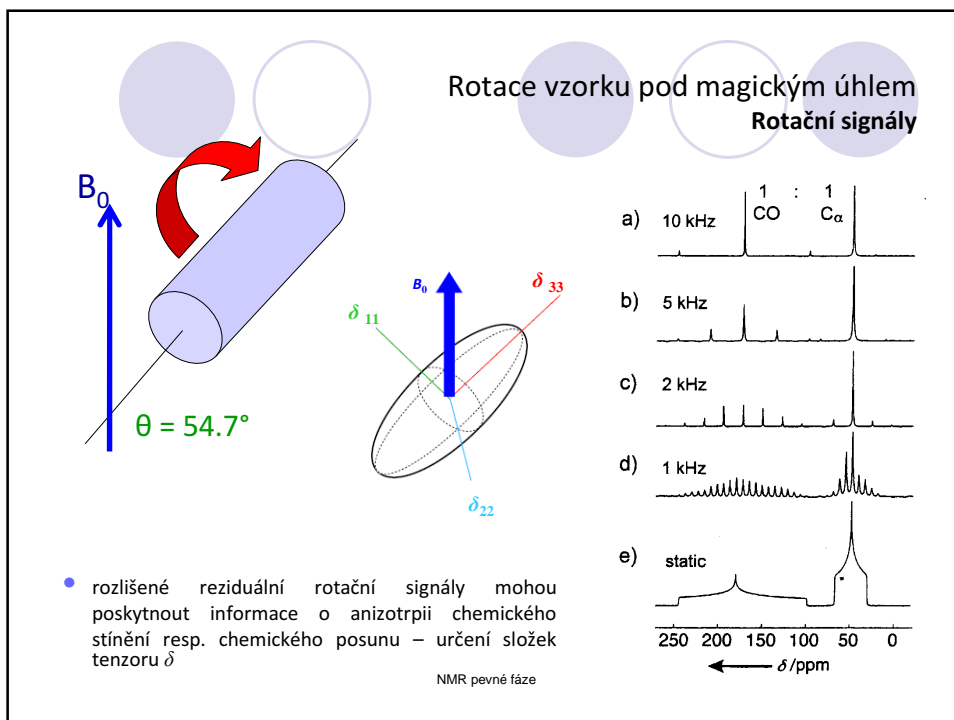
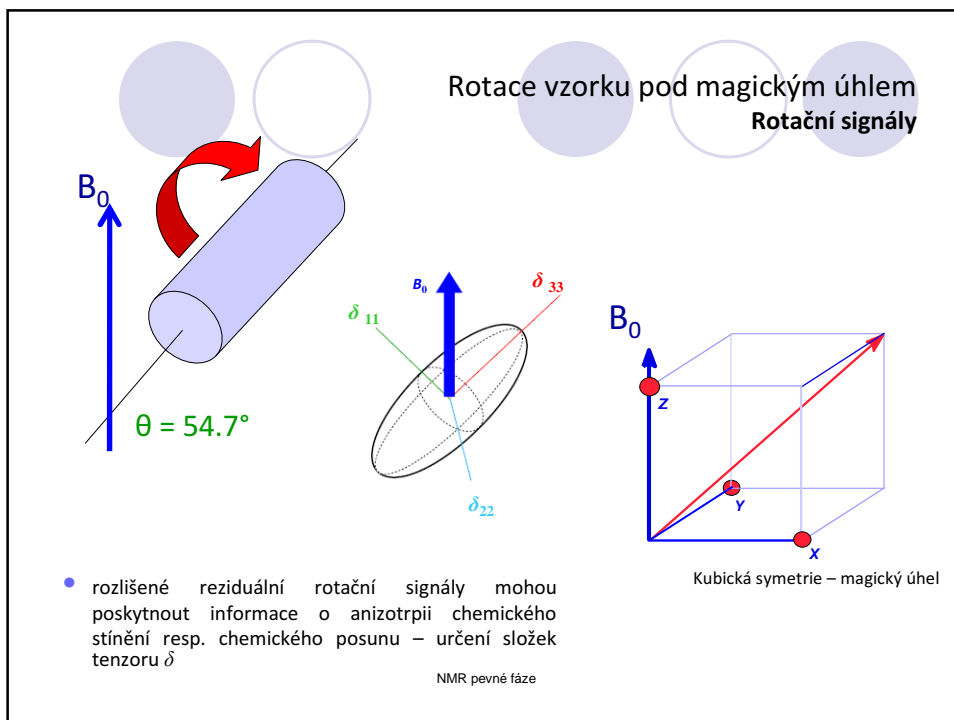


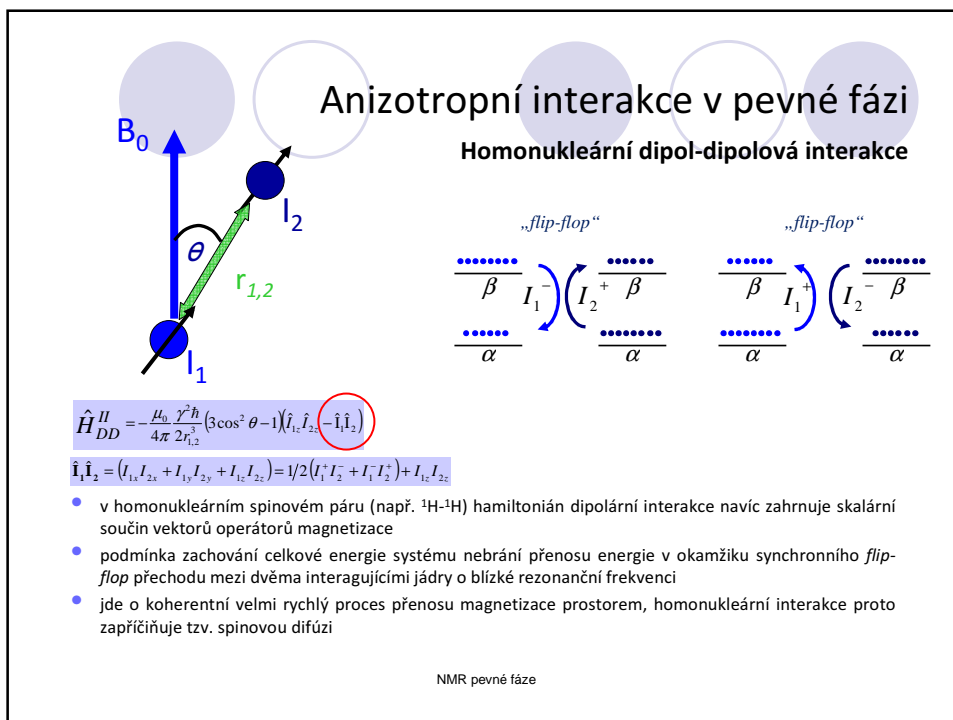
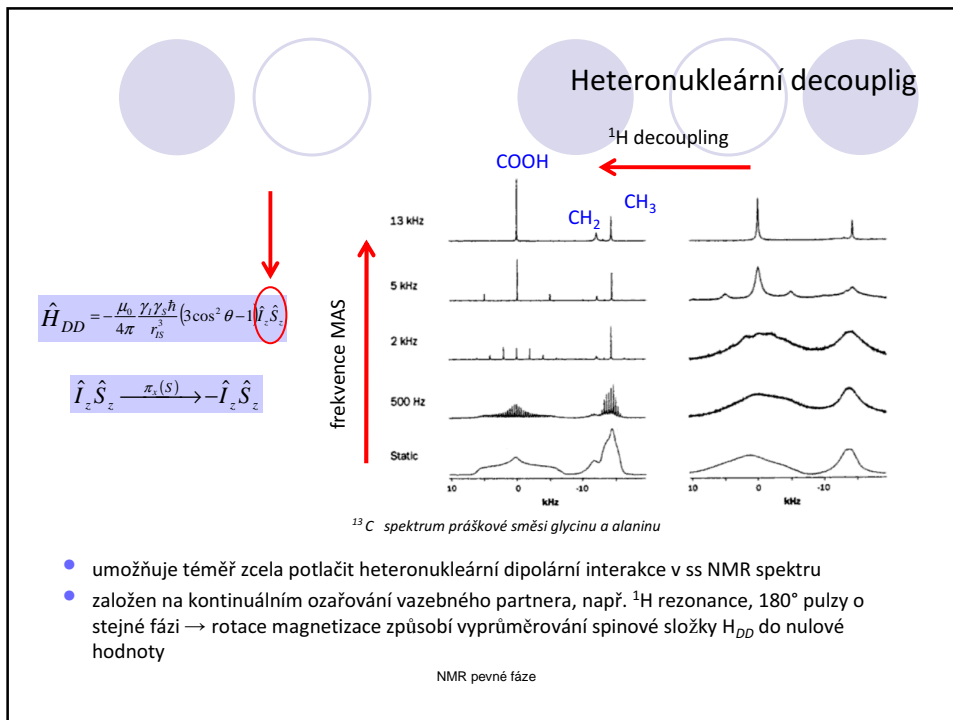
NMR pevné fáze

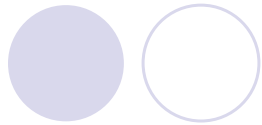
Kubická symetrie – magický úhel







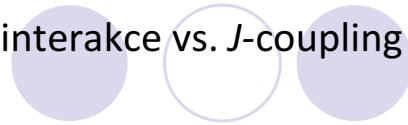




Přímá dipól-dipólová interakce

- šíří se přes prostor
- velikost závislá na orientaci mezijaderného vektoru vůči vnějšímu magnetickému poli
- uplatňuje se v pevné fázi popř. orientovaných mediích v podobě reziduálního dipolárního couplingu
- v roztoku důležitý relaxační mechanismus
- magnituda v řádu kHz

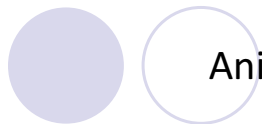
DD interakce vs. *J*-coupling



Nepřímá spin-spinová interakce

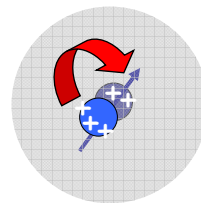
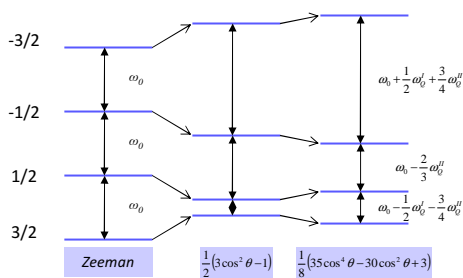
- zprostředkována valenčními elektrony
- skalární nezávislá na orientaci ani velikosti vnějšího magnetického pole
- uplatňuje se v roztoku, v pevné fázi překryta intenzivnějšími DD popř. kvadrupolárními interakcemi
- magnituda v řádu desítky Hz

NMR pevné fáze



Anizotropní interakce v pevné fázi

Kvadrupolární interakce



- projevuje se u jader s jaderným magnetickým spinovým číslem $s > 1/2$ – jaderný spin se může vyskytovat ve $2s + 1$ energetických stavech
- tato jádra mají nesférickou distribuci jaderného náboje – kvadrupolové štěpení rezonančního signálu působí interakce magnetického momentu s gradientem elektrického pole
- kvadrupolové štěpení dosahuje až řádů MHz a jeho závislost na orientaci spinového systému vůči B_0 je popsána vedle harmonické funkce i složkou druhého řádu, MAS neumožňuje zcela odstranit

NMR pevné fáze

Křížová polarizace Cross-Polarisation (CP)

$\Omega = \gamma_H B_{1H}$
 $\Omega = \gamma_C B_{1C}$
 $\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$

- hnací silou je **přímá dipól-dipólová interakce**, využívá tendence magnetizace proudit z vysoce polarizovaného systému (velké γ_I , např. ^1H) do systému málo polarizovaného (malé γ_S , např. ^{13}C)
- rezonanční podmínku lze pro heteronukleární spinový pár splnit díky **Hartman-Hahnovu experimentu** – založen na současném ozařování obou jader rf poli o odpovídajících frekvencích, což má za následek precesní pohyb obou spinů kolem směru těchto polí, amplitudy těchto rf poli jsou nastaveny tak, aby došlo k vyrovnání frekvencí obou precesních pohybů a ustavení tzv. dipolárního kontaktu
- v homonukleárním systému je **flip-flop cross-polarizační přechod** podstatou spinové difúze

NMR pevné fáze

Cross-polarizační experiment

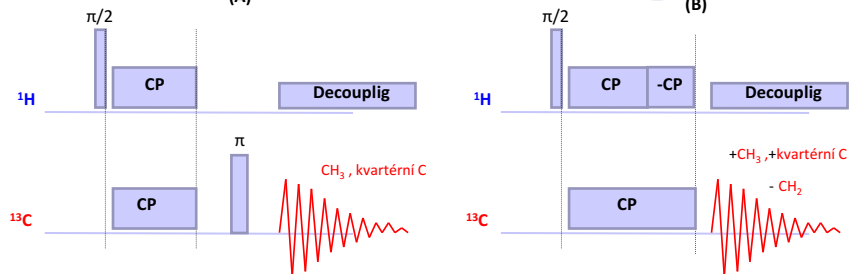
$\pi/2$ CP
 ^1H B_{1H} Decoupling
 ^{13}C B_{1C}

$\Omega = \gamma_H B_{1H}$
 $\Omega = \gamma_C B_{1C}$

- 90° pulzem je excitován ^1H vysoce polarizovaný spinový systém
- během CP periody jsou magnetizace obou systémů udržovány ve shodném směru rf polí (spin-lock) bez vývoje chemického posunu – polarizace se přesouvá z ^1H do ^{13}C spinového systému
- během akvizice ^{13}C signálu je DD interakce potlačována dekaplovačí pulzní sekvencí na ^1H
- CP experiment představuje významný stavební blok řady pulzních sekvencí v ssNMR – umožňuje až 1000x zvýšení citlivosti

NMR pevné fáze

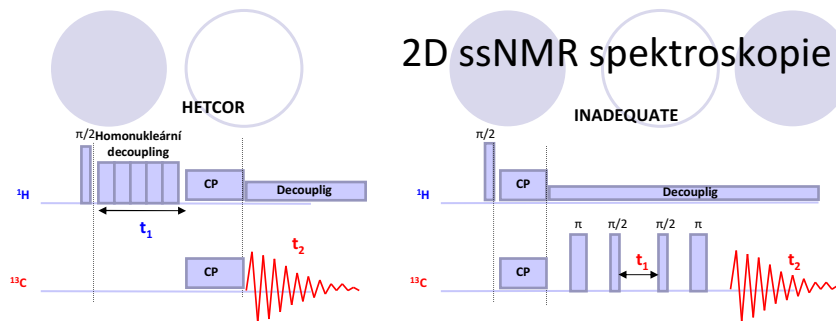
Cross-polarizační experiment



- intenzita DD interakcí mezi ^1H a ^{13}C závisí na prostorové blízkosti jader a rychlosti reorientace mezijaderného vektoru vůči B_0 , klesá v řadě:
 $\text{CH}_2 > \text{CH} > \text{CH}_3$ (rotace) $> \text{C}$ (vzdálené protony)
- (A) Během spinového echa dojde k rozfázování koherence signálu CH_2 a CH vlivem DD interakce, jež je v těchto spinových systémech nejrychlejší.
- (B) Na inverzi fáze CP spinlokovačím bloku ^1H rezonance nejrychleji reagují CH_2 skupiny – inverze signálů, následované CH (signál po optimalizaci blízko nule).

NMR pevné fáze

2D ssNMR spektroskopie

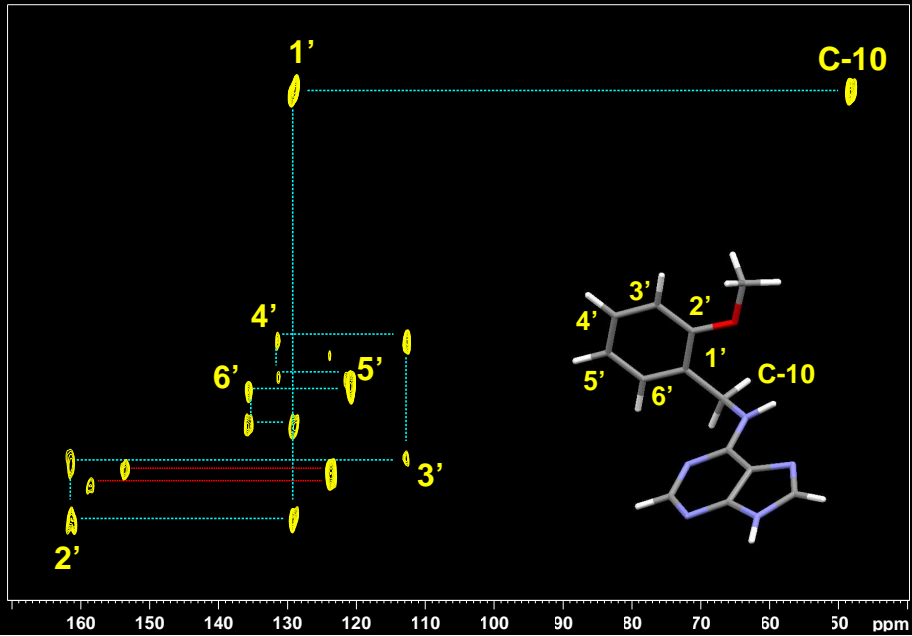


Např.:

- **DD interakce:** ^1H - ^{13}C korelační heteronukleární experiment HETCOR
- **J-interakce:** ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE, HMQC-J-MAS
- korelace **CSA a DD interakce:** orientované systémy- PISEMA

NMR pevné fáze

^{13}C signal assignment – 2D CP-INADEQUATE



NMR pevné fáze