

Úloha 13. NMR spektroskopie v pevné fázi

Prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

Mgr. Zdeněk Moravec, Ph.D.

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

NMR spektroskopie v pevné fázi je v současnosti rychle se rozvíjejícím směrem NMR spektroskopie a důležitou strukturní spektroskopickou metodou. Její využití sahá od analýzy mineralogických vzorků (např. složení zeolitů) přes studium struktury amorfních materiálů (gelů, skel) až po studium pevných katalyzátorů za reakčních podmínek. Na rozdíl od NMR spektroskopie v roztocích se uplatňuje v pevné fázi celá řada magnetických interakcí, které nejsou vyprůměrovány volnou rotací molekul, ale jsou umožněny pevnou orientací jaderných spinů vzhledem k vnějšímu magnetickému poli. Vedle Zeemanovy interakce to jsou dipolární interakce, anisotropie chemických posunů, skalární spin-spinová interakce a u jader se spinem $I > 1/2$ i kvadrupolová interakce. Všechny tyto jevy způsobují rozšíření signálů a někdy dokonce znemožňují jejich pozorování. Existuje řada technik, které působí proti těmto interakcím a jejich aplikací dosáhneme zúžení linií ve spektrech. Heteronukleární dipolární interakce, většinou se jedná o interakci s protony, je odstraněna vysokovýkonovým dekaplinkem. Homonukleární dipolární interakce je podstatně zeslabena u jader s malým přirozeným zastoupením, jako např. ^{13}C , ^{29}Si nebo ^{15}N , nebo u jader, která nejsou přímo vzájemně vázána, např. ^{27}Al a ^{31}P . Anisotropii chemického posunu lze vyprůměrovat na isotrofní hodnotu rychlou rotací (desítky kHz) vzorku pod tzv. magickým úhlem ($54^\circ 44'$) vzhledem k magnetickému poli. K zesílení poměru signálu k šumu lze využít přenos polarizace z jader s vysokým magnetogyrickým poměrem a přirozeným zastoupením (obvykle H) na jádra málo citlivá. Velmi výhodné je pracovat v co nejvyšším magnetickém poli. Pro jádra se spinem $I = 1/2$ dochází k vyšší disperzi chemických posunů a pro kvadrupolární jádra navíc dochází k zeslabení kvadrupolových interakcí druhého řádu, které způsobují posuny signálů a jejich deformace. V této úloze budou studenti seznámeni s praktickou přípravou vzorků a provedou měření ^{29}Si MAS NMR spekter připraveného zeolitu a MCM-41 materiálu.

Přístrojové vybavením: NMR spektrometr Bruker AVANCE DRX 500, širokopásmová sonda CP/MAS

Literatura:

C. A. Fyfe, R. E. Wasylshen in *Solid State Chemistry, Techniques*, Cheetham, Day, Eds. Clarendon Press, Oxford, 2001.

G. Engelhardt, D. Michel *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley and Sons, 1987.

Postup při přípravě vzorku pro měření NMR v pevné fázi:

1. Připravíme si plnicí nálevku, pěchovač, rotorek a čepičku.

Rotorek je vyroben z keramiky ZrO_2 .

V ŽÁDNÉM PŘÍPADĚ NESMÍ SPADNOUT Z VÝŠKY NA KERAMICKOU PLOCHU STOLU NEBO NA ZEM. Může se vytvořit okem neviditelná prasklina, která při roztočení ve spektrometru na 5–10 kHz způsobí explozi rotorku a zničení sondy. Oprava stojí přes 100 kKč.



2. Rotorek vložíme do nálevky a špachtlí přidáváme postupně v malých dávkách měřenou látku, před dalším přidáním vždy upěchujeme.



3. Rotorek naplníme jen do výšky, kterou dovolí měrka na druhém konci pýchovače.



4. Správně naplněný rotorek uzavřeme čepičkou: nejprve vložíme čepičku do nálevky z její dolní strany vrtulkami dolů a zasuneme rotorek, otočením celé nálevky a zatlačením dna rotorku na pevnou podložku čepičku vtláčíme do ústí rotorku.



5. Správně uzavřený rotorek nesmí mít mezeru mezi čepičkou a okrajem rotorku.



6. Po měření čepičku otevřeme pomocí otvírače.



7. Vyčistíme rotorek pomocí nekovového předmětu. Nikdy se vnější nebo vnitřní povrch rotorku nesmí poškrabat – exploze viz bod 1.

