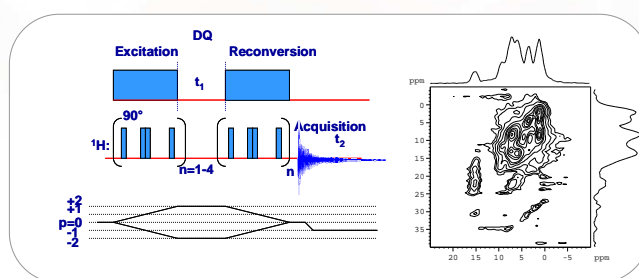


Dvoukvantové ^1H - ^1H korelační experimenty

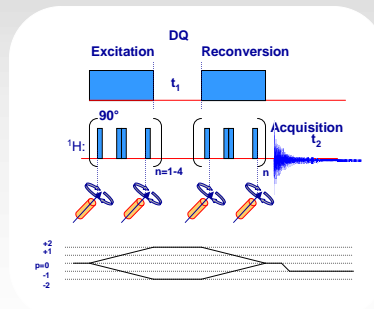
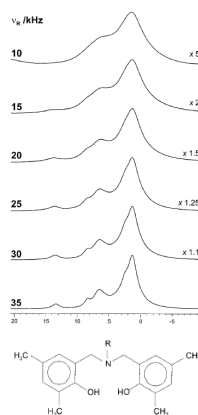


2D dvoukvantové ^1H - ^1H korelační techniky

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

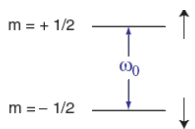


- * Zúžení signálů - pouze rotace vzorku 30 kHz.
- * Teplotně stabilní látka.
- * Řidká ^1H - ^1H interakční síť.
- * Neuplatňuje se spinová difuze.
- * Existence dvou dipolárně interagujících H atomů.
- * Meziatomová vzdálenost nepřesáhne 3-4 Å.

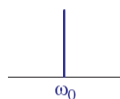


Jednokvantová vs. dvoukvantová koherence

Izolovaný spin $I = 1/2$

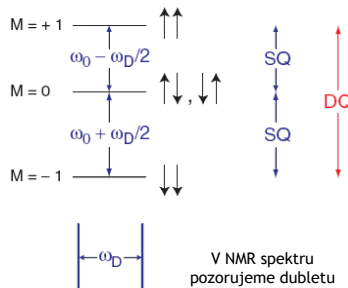


$\Delta m = \pm 1$ Jednokvantová koherence



V NMR spektru pozorujeme singlet

Dipolárně interagující pár spinů $I = 1/2$



V NMR spektru pozorujeme dubletu

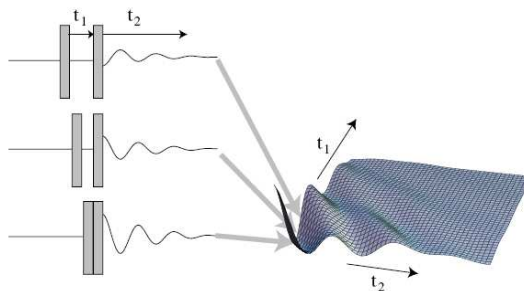
Platí i pro spin-spinové interakce



Dvoukvantová koherence

Double-Quantum (DQ) ($\Delta m = \pm 2$) coherences cannot be directly observed in an NMR experiment, but they can be indirectly probed by a 2D experiment

| Excitation of DQC | Evolution of DQC (t_1) | Conversion to SQC | Acquisition of FID (t_2) |
|-------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------|
|-------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------|



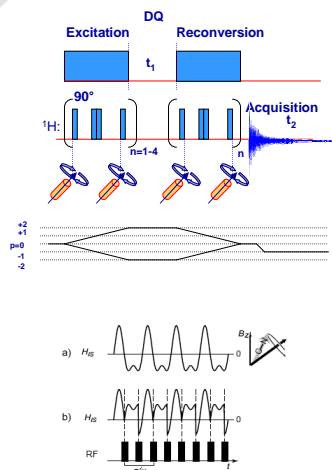
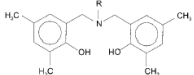
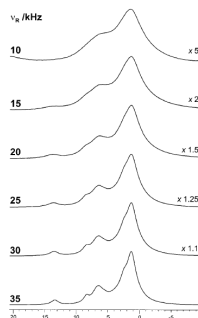
2D dvoukvantové ^1H - ^1H korelační techniky

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

Dvoukvantový Hamiltonián

$$\hat{H}_{xx} - \hat{H}_{yy}$$

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

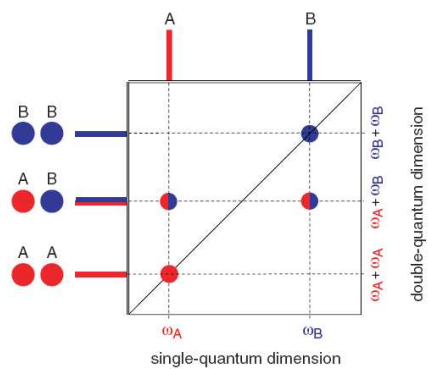


Dvoukvantová koherence

V prvním přiblížení je intenzita signálů druhé mocnině dipolární interakce,

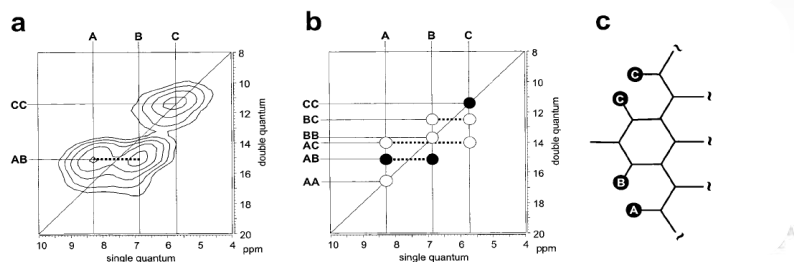
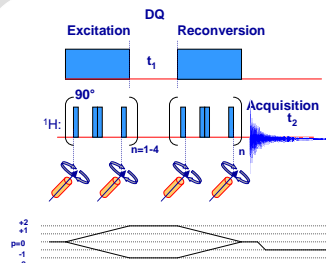
Intenzita signálu je nepřímo úměrná šesté mocnině vzdálenosti

DQC se vyvine pouze tehdy pokud jsou jádra skutečně velmi blízko sebe



Rotor synchronizovaná 2D DQ MAS spektra

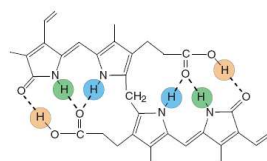
- * Inkrement DQC (t_r) = jedna perioda rotace.
- * Rotační signály jsou zcela potlačeny.
- * Excitace - vývoj - zpětná konverze.
- * S klesající silou dipolárních interakcí - větší počet cyklů.



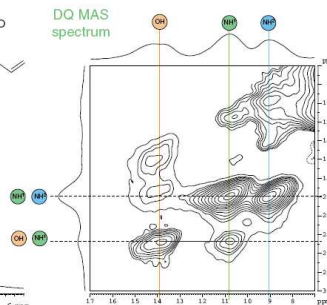
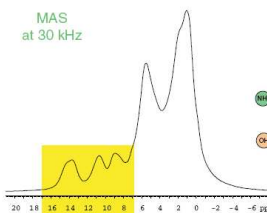
APR

Rotor synchronizovaná 2D DQ MAS spektra

Bilirubin, který je díky velmi silným vodíkovým vazbám ve vodě nerozpustný, je zodpovědný za žloutenku nově narozených dětí.

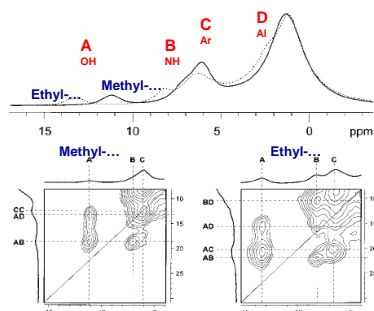


responsible for jaundice in new-born babies insoluble in aqueous solution, because of strong intramolecular hydrogen bonding

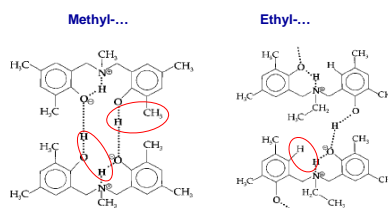


APR

Rotor synchronizovaná 2D DQ MAS spektra



Polybenzoxaziny

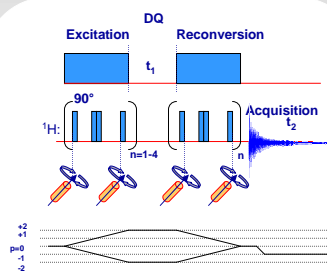
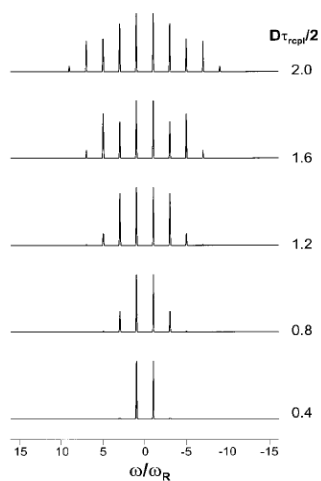


* Dva deriváty - dvě rozdílná ^1H MAS NMR spektra.
 * NH a OH skupiny jsou jinak zapojeny do tvorby vodíkových vazeb.



APR

^1H - ^1H DQ MAS rotační signály - simulace



$$s(t_1, t_2 = 0) = \langle \sin[3/(\pi\sqrt{2})D \sin(2\beta) \cos(\gamma + 2\pi\nu_{\text{pl}}t_1) N\tau_{\text{pl}}] \times \sin[3/(\pi\sqrt{2})D \sin(2\beta) \cos(\gamma) N\tau_{\text{R}}] \rangle$$

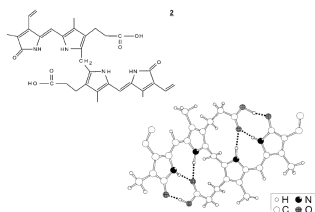
Simulace rotačních spekter - určení lokální geometrie malých klastrů vodíkových atomů.



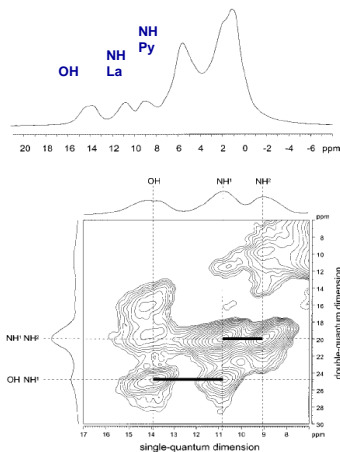
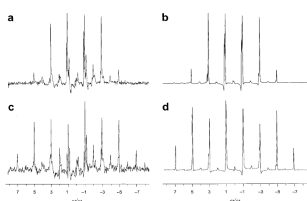
APR

Upřesnění lokální geometrie

Bilirubin (nesymetricky substituovaná tetrapyrrol-dikarboxylová kyselina)

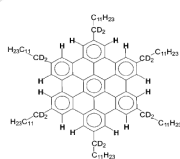


NH(P)...NH(L) = 0,186 nm
 NH(L)...OH = 0,230 nm
 H-H-H = 122°



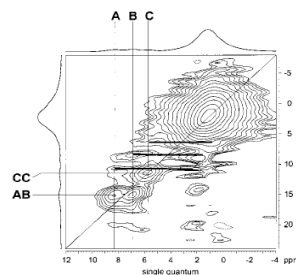
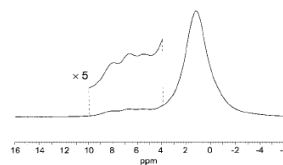
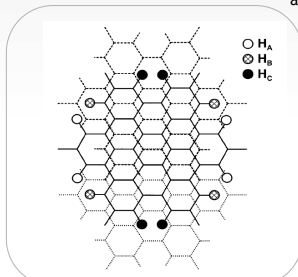
„Ring-current“ efekt - polycyklické ar sloučeniny

Hexa-n-dodecylhexa- peri-hexabenzocoronene



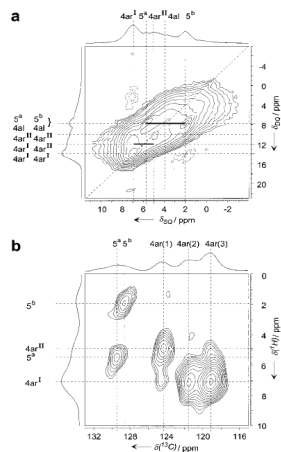
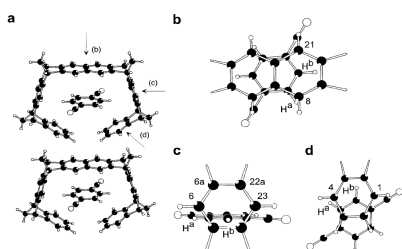
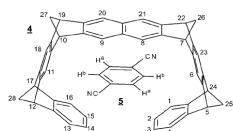
Předpoklad: 6-ti čtá
 osa symetrie - jeden
 signál aromatických H

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



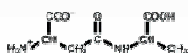
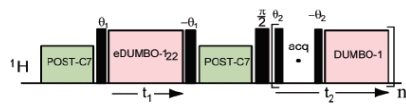
Vysvětlení: „stacking“ - některé vodíkové atomy se dostávají pod vliv p-
 elektroniky sousedních vrstev - mezivrstevná vzdálenost je 0,3 nm

„Host-Guest“ komplexy

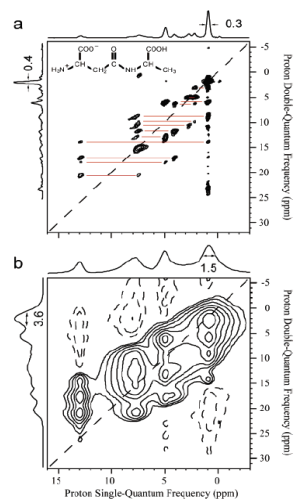


Jak dosáhnout lepšího rozlišení

Zavedení homodekaplovacích sekvencí do obou detekčních period

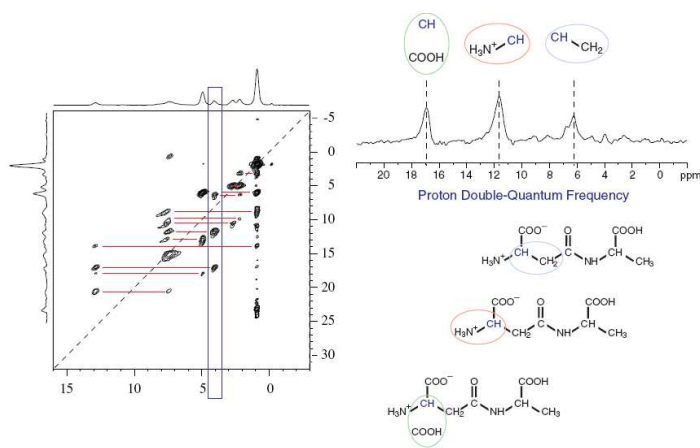


Steven P. Brown, Anne Lesage, Be'ne' dicte Elena, and Lyndon Emsley
Probing Proton-Proton Proximities in the Solid State: High-Resolution Two-Dimensional 1H-1H Double-Quantum CRAMPS NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13230-13231.



CRAMPS-DQ/MAS

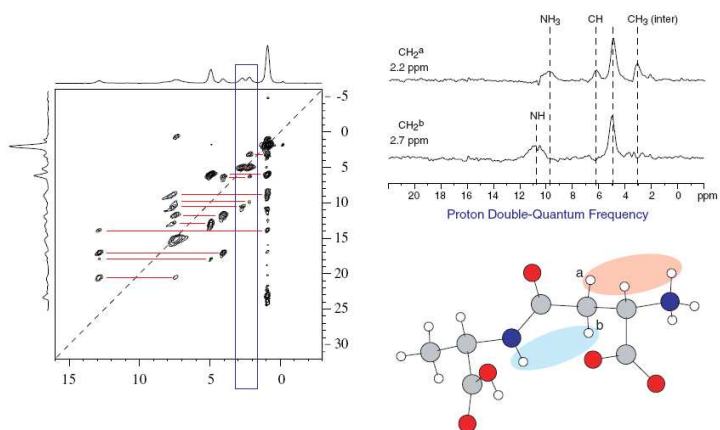
Zavední homodekaplovacích sekvencí do obou detekčních period



AVR

CRAMPS-DQ/MAS

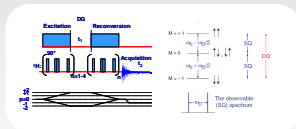
Zavední homodekaplovacích sekvencí do obou detekčních period



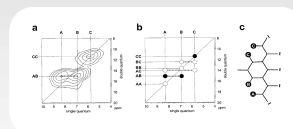
AVR

Souhrn

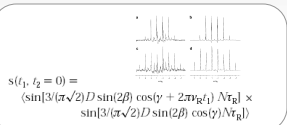
DQ koherence: BABA



Rotor-synchronizovaná BABA

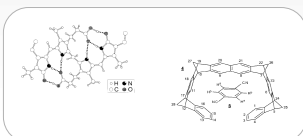


Simulace DQ rotačních signálů

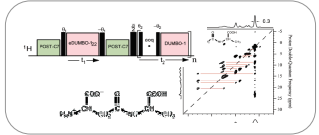


Solid-state NMR
and

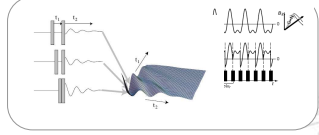
Upřesnění pozice 1H



CRAMPS-DQ/MAS



Excitace-detekce DQ koherence



Inst. of Solid State NMR
JINM JHPC AS, CZ