

Твердотельная спектроскопия ЯМР

1. Когда приходится использовать твердотельную спектроскопию ЯМР?

- 1) Образец не растворим или не стабилен в растворах;
- 2) крупные молекулы (> 100 кДа);
- 3) температура при которой необходимо исследовать образец находится вне диапазона жидкого состояния растворителя;
- 4) исследование физических свойств твердотельного состояния.

2. Ширина линии

На типичном твердотельном спектре ЯМР, по сравнению со спектрами ЯМР жидкостей, наблюдаются более широкие, плавные линии. Это связано с тем что в твердотельном состоянии одновременно присутствует множество сильных взаимодействий ядерных спинов, таких как: прямое диполь-дипольное взаимодействие, анизотропия химического сдвига, квадрупольное взаимодействие, которые зависят от их взаимной ориентации и ориентации по отношению к внешнему магнитному полю. Фактически, эти анизотропные, ориентационно-зависимые взаимодействия присутствуют и в спектрах жидкостей, но в случае жидкостей или расплавов такие взаимодействия усредняются за счет хаотичного движения, что приводит к наблюдению узких хорошо разрешенных линий. Однако, при замедлении скорости движения молекул (при повышении вязкости, понижении температуры или в случае с крупными молекулами) можно наблюдать уширение линий на спектрах.

На рисунке 1 представлены два ^{13}C спектра ЯМР одного и того же вещества (адамантиана): один образец растворен в CDCl_3 , при этом молекулы могут быстро менять расположение в пространстве, и второй в твердом состоянии при комнатной температуре, при этом молекулярное движение значительно ослаблено, однако, не полностью. Из-за своей формы молекулы адамантана в твердом состоянии при комнатной температуре все еще обладают возможностью изотропного движения (в качестве другого примера можно привести фуллерен [2]). В жестких твердых телах молекулы практически неподвижны и линии сигналов на спектрах обычно намного шире.

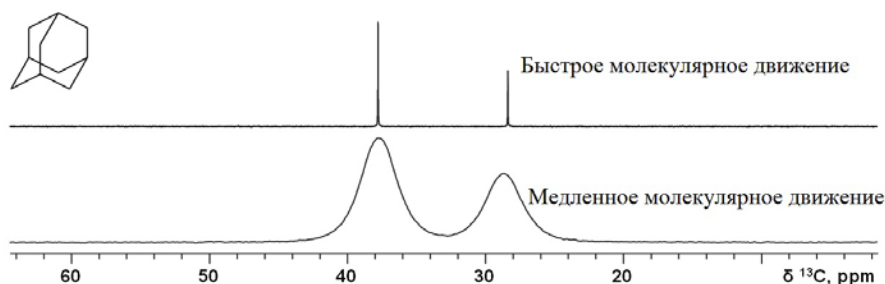


Рис. 1. ^{13}C спектр ЯМР адамантана.

3. Кросс Поляризация (CP).

В случае работы с тяжелыми ядрами часто приходится сталкиваться с низким природным содержанием изотопов со спином $1/2$, таких как ^{29}Si , ^{15}N , ^{13}C , которые также часто обладают низким гиромагнитным отношением по сравнению с протонами, что приводит к меньшему Зеймановскому расщеплению энергетических уровней. В связи с этим отношение сигнал/шум на спектрах зачастую оказывается неудовлетворительным. Более того, спин-решеточная (T_1) релаксация в твердых телах может быть очень длительной, достигая нескольких минут и более.

В целях усиления сигнала от редких ядер используется импульсная последовательность Кросс Поляризации (CP – Cross Polarization). Она использует эффект переноса намагниченности от ядер с высокой поляризацией (чаще всего ^1H) на низко поляризованные ядра через дипольное взаимодействие, что приводит к увеличению интенсивности сигнала и улучшению отношения сигнал/шум.

Другое преимущество CP метода в том что частота выборки данных зависит от времени релаксации того ядра с которого переносится намагниченность, что оказывается удобным в случае с ^1H ядрами, поскольку обычно их релаксация протекает намного быстрее, чем в случае с другими ядрами со спином $1/2$. Это позволяет совершать больше сканов, по сравнению с простым одноимпульсным экспериментом, в котором напрямую наблюдается редкое ядро.

4. Вращение под Магическим углом (MAS)

Оказывается, что некоторые анизотропные взаимодействия могут быть частично подавлены путем введения искусственного движения образца – вращения вокруг оси наклоненной на $54^\circ 44'$ по отношению к внешнему магнитному полю (рисунок 2, слева). Этот метод известен как вращение под Магическим углом (Magic Angle Spinning - MAS). Однако этот метод работает эффективно только в случае вращения образца с частотой соизмеримой с шириной линии, которая может достигать десятков и даже сотен кГц. Сейчас современные коммерчески-доступные MAS ЯМР датчики позволяют вращать образец с частотой порядка 40 кГц.

Для вращения образца, он должен быть помещен в специальный ротор, который обычно изготавливается из циркония, и плотно закрыт. В современных спектрометрах роторы обладают различными диаметрами от 1.3 до 7 мм. Меньшие диаметры роторов позволяют достигать больших частот вращения. На меньших диаметрах могут быть достигнуты большие скорости. Наиболее распространенный 4 мм ротор обладает объемом 80 мкл. В случаях с малыми количествами образца объем ротора может быть уменьшен при помощи различных вставок, которые позволяют упаковывать 50 и 12 мкл, что

позволяет расположить образец с центре РЧ катушки. Важно чтобы образец был плотно упакован, поскольку при вращении ротор должен быть хорошо сбалансирован, поскольку в случае разбалансировки ротор может разрушиться, что приведет к повреждению статора, катушки и возможно других частей датчика.

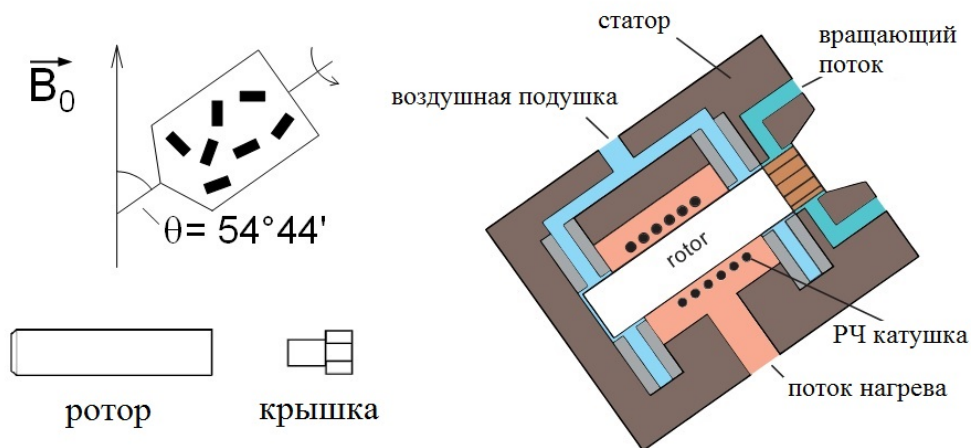


Рис. 2. Схема устройства ротора и статора в MAS датчике.

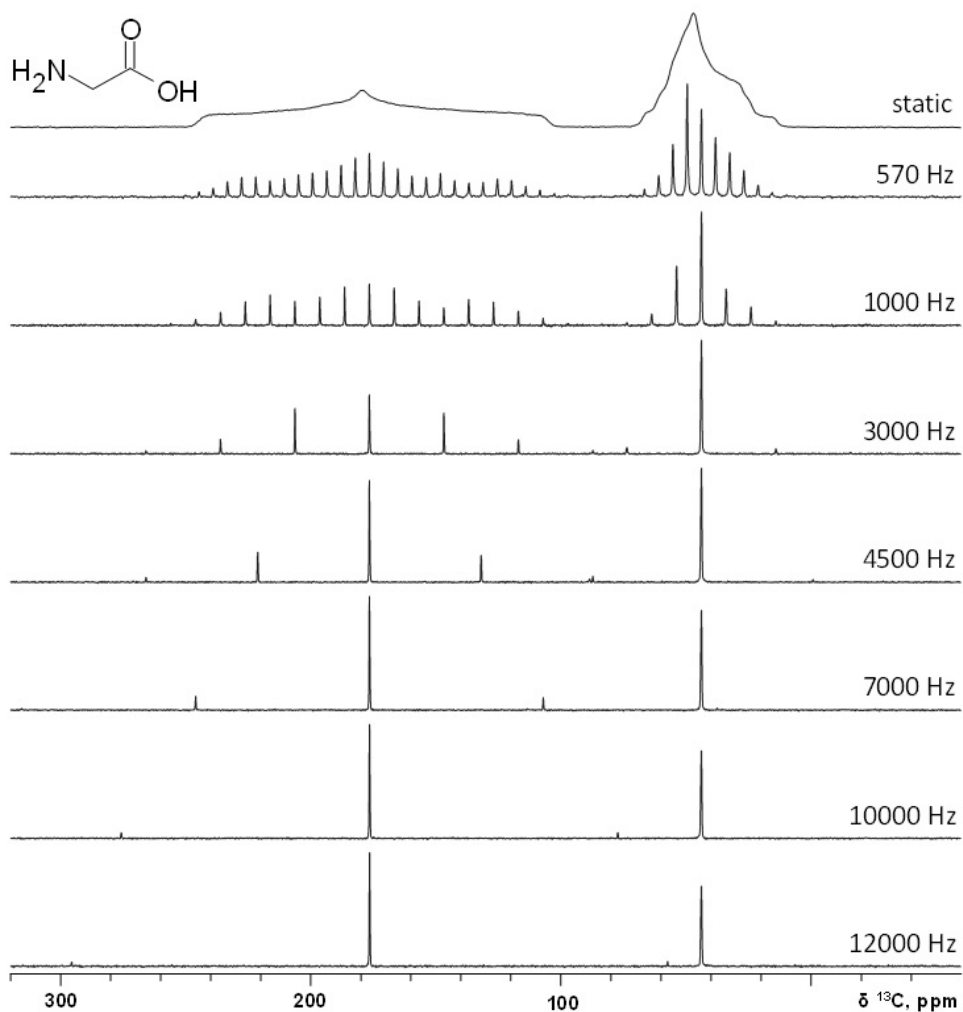


Рис. 3. ^{13}C спектры ЯМР глицина при различных скоростях вращения.

В случае, когда скорость вращения меньше чем амплитуда анизотропных взаимодействий на спектре появляются дополнительные артефактные линии, находящиеся друг от друга на расстояниях, пропорциональных частоте вращения в Гц, эти линии называются боковыми полосами вращения (spinning sidebands). В публикациях их обычно отмечают звездочками, чтобы отличить от настоящего сигнала. Существует ряд методов, позволяющих избавиться от этих артефактов (рисунок 4), однако в некоторых исследованиях они оказываются полезными и даже существенными. Вместе с вращением под магическим углом часто используют кросс поляризацию (метод CP MAS).

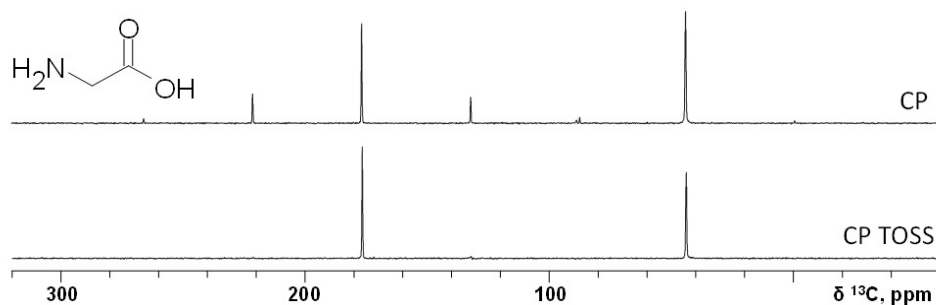


Рис. 4. ^{13}C спектры ЯМР глицина (CP – спектр, полученный с использованием метода кросс поляризации, CP TOSS – кросс поляризация с полным подавлением боковых полос).

5. Эксперименты с развязкой

В случае наиболее распространенных ^{13}C спектров ЯМР дипольное взаимодействие $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ является доминирующим взаимодействием. Типичные значения обычно достигают порядка десятков кГц. Это взаимодействие может быть до некоторой степени подавлено при помощи метода MAS, однако этого зачастую оказывается не достаточно (Рис. 5).

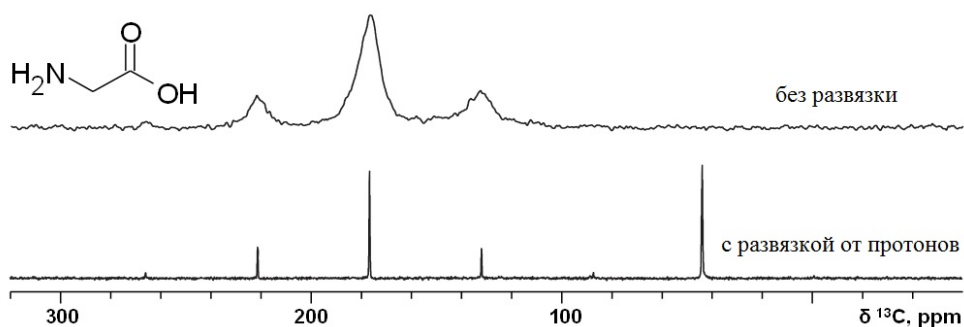


Рис. 5. ^{13}C спектры ЯМР глицина (MAS 4,5 кГц): с развязкой от протонов и без развязки.

Для получения узких линий на спектрах ^{13}C необходима твердотельная версия программы для развязки, аналогичная тем, которые используются в жидкостных методах съемки спектров ЯМР. Однако в данном случае требуется большая мощность РЧ

импульсов. Приведенные выше спектры на Рис 3 и 4 были записаны с использованием развязки от ^1H .

6. Литература

Мы можем вам порекомендовать несколько книг по твердотельной спектроскопии ЯМР:

1. Brown SP, Emsley L. Solid-State NMR In Handbook of Spectroscopy. Wiley: VCH Verlag GmbH & Co.; 2005.

2. Duer MJ. Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications. Wiley; 2001.

3. Bryce DL, Bernard GM, Gee M, Lumsden MD, Eichele K, Wasylishen RE. Practical aspects of modern routine solid-state multinuclear magnetic resonance spectroscopy: one-dimensional experiments. Can J Anal Sci Spectrosc. 2001;46(2):46-82.