

VÍCE-KVANTOVÁ NMR SPEKTROSKOPIE PEVNÉHO STAVU: ZPŮSOB, JAK NAHLÉDNOUT DO STRUKTURY ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ

LIBOR KOBERA, MARTINA ÚRBAŇOVÁ
a JIŘÍ BRUS

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského
nám. 2, 162 06 Praha 6 - Břevnov
kobera@imc.cas.cz, urbanova@imc.cas.cz,
brus@imc.cas.cz

Došlo 1.11.11, přepracováno 26.1.12, přijato 15.2.12.

Klíčová slova: NMR spektrometrie, strukturální analýza,
NMR krystalografie

Obsah

1. Úvod
2. Energetický stav kvadrupólových jader
3. Vliv mechanické rotace vzorku na NMR spektrum
4. Provedení ^{27}Al MQ/MAS experimentů
5. Analýza 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spekter
6. Závěr

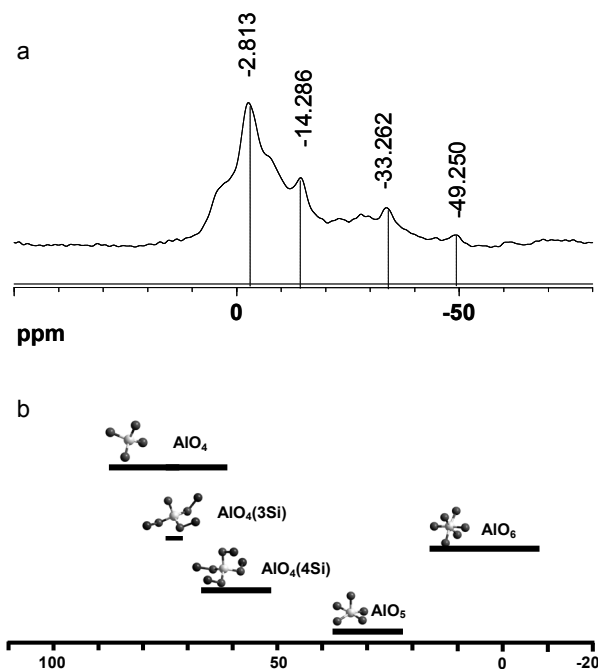
1. Úvod

NMR spektroskopie pevného stavu je v současné době velmi rychle se vyvíjející experimentální metoda strukturální analýzy. Nedávný rozvoj nových experimentálních postupů a přístrojového vybavení vedl k dosažení takového spektrálního rozlišení a selektivity, že řada NMR experimentů umožňuje velmi přesně popisovat strukturu a vnitřní pohyblivost širokého spektra látek - od velice tvrdých a rigidních skel, organických i anorganických krystalů, přes syntetické polymery až po velice měkké hydrogely či koncentrované roztoky polypeptidů a proteinů. Princip NMR spektroskopie obecně spočívá v interakci magneticky aktivních jader s vnějším magnetickým polem, následované přesně definovanou excitací radiofrekvenčním (*rf*) pulzem a snímáním dat (magnetizace, napětí v detekční cívce) během jejich relaxace. Magneticky aktivní a tedy v NMR detegovatelná jsou jádra s nenulovým jaderným spinem (^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si atd.). Jejich jaderné interakce s magnetickým polem jsou závislé na orientaci molekuly vzhledem k vnějšímu magnetickému poli. Nicméně náhodný mikroskopický pohyb molekul v kapalném stavu či roztoku způsobí zprůměrování všech možných orientací, díky čemuž jsou všechny molekuly v systému ekvivalentní. Avšak absence tohoto (Brownova) pohybu u látek v pevném skupenství způsobí neekvivalen-

ci molekul, což ve svém důsledku vede k rozšíření spektrální čáry a tedy k obtížné interpretaci výsledných spekter. Již před šedesáti lety byl tento chybějící náhodný molekulární pohyb nahrazen velmi rychlou rotací vzorku pod magickým úhlem ($\theta_m = 54,74^\circ$), při které je vliv velké většiny anizotropních interakcí (anizotropie chemického posunu CSA či dipolární interakce) zcela potlačen. Při vysokých frekvencích rotace vzorku, které se dnes pohybují v rozsahu 10-70 kHz, je pak znovu dosaženo vysokého rozlišení NMR spekter¹.

Ne všechny anizotropní jaderné interakce však lze snadno odstranit rotací vzorku pod magickým úhlem. Především to platí pro více než 70 % všech NMR aktivních jader, které mají jaderný spin I větší než $1/2$ (tedy $3/2$, $5/2$, $7/2$, $9/2$ atd.) a vykazují tudíž kvadrupólní chování. Tvar jejich NMR signálu je velmi komplikovaný a odráží interakci jaderného spinu s gradientem elektrického pole (obr. 1a).

Odstranění vlivu kvadrupólové interakce, která může dosahovat až několika MHz, je obzvlášť složité, a proto je tato problematika v odborné literatuře intenzivně diskutována až v posledních dvaceti letech. To je dáno rozvojem nové experimentální metodiky a přístrojového vybavení.



Obr. 1. 1D ^{27}Al MAS NMR spektrum kyanitu (a); závislost ^{27}Al NMR chemického posunu na koordinačním stavu hliníku v aluminosilikátech (b)

Revoluci v této oblasti bylo zavedení multikvantových dvou-dimenzionálních experimentů, což umožnilo získat vysoce rozlišená spektra kvadrupolových jader v pevné fázi². Českého čtenáře jistě potěší, že spoluautorem této myšlenky z roku 1995 je absolvent VŠCHT Praha Aleš Medek³. Dnes je tato technika nepostradatelnou součástí experimentálních postupů při popisu struktury krystalických i amorfních materiálů.

V následujícím textu, který navazuje na naše předchozí příspěvky věnované NMR spektroskopii^{4,5}, budou popsány principy a vyhodnocení tradičních i pokročilých technik NMR spektroskopie kvadrupolových jader použitých pro strukturní analýzu aluminosilikátových materiálů. Ty budou demonstrovány na dvou rozdílných materiálech, které reprezentují typické vlastnosti krystalického a amorfního systému:

a) Metamorfni minerál kyanit Al_2SiO_5 , využívaný převážně pro přípravu keramiky a žáruvzdorných materiálů, krystalizuje v trojklonné soustavě a obsahuje čtyři nezávislé strukturní jednotky AlO_6 . Díky tomu tak kyanit představuje krystalograficky složitý systém, na kterém lze potenciál ^{27}Al MQ/MAS NMR spektroskopie nejlépe demonstrovat⁶.

b) Amorfni aluminosilikátové polymery (Aluminosilicate Inorganic Polymers - AIP) jsou látky připravované z kalcinovaného kaolinu mísením se silně alkalickým roztokem NaOH, KOH nebo roztokem vodního skla, popř. jejich kombinací. Alkalickou aktivací metakaolinu dojde k uvolnění monomerů AlO_4 a SiO_4 jednotek, které spolu za atmosférického tlaku a laboratorní teploty reagují polykondenzačním mechanismem za vzniku třírozměrné amorfni Si-O-Al sítě⁷. První anorganické polymery tohoto typu připravil v 50. letech minulého století Gluchovskij⁸. V 70. letech pak Davidovits detailně popsal jejich přípravu, mechanické i termální vlastnosti a uvedl novou terminologii (systémy začal nazývat geopolymery). Díky svým vlastnostem mohou aluminosilikátové anorganické polymery nacházet široké využití⁹⁻¹³. Pro popis struktury těchto materiálů má NMR spektroskopie obzvláštní význam, neboť difrakčními metodami lze jejich strukturní parametry získat jen s velkými obtížemi.

2. Energetický stav kvadrupolových jader

Pro pochopení závažnosti kvadrupolárních interakcí je vhodné si nejprve popsat celkový energetický stav NMR aktivních jader v magnetickém poli. Tento stav je dán působením mnoha příspěvků, které se dají nejlépe popsat operátory energie – halmiltoniány:

$$\hat{H}_{\text{celk}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q^1 + \hat{H}_Q^2 + \hat{H}_{CS}^I + \hat{H}_{CS}^A + \hat{H}_P + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_J \quad (1)$$

Velikost jednotlivých energetických příspěvků vyjádřená v Hz a jejich chování vůči externímu magnetickému poli je pak shrnuto v tab. I.

Je tedy zřejmé, že dominantní Zeemanova interakce (\hat{H}_Z), která je přímo úměrná velikosti magnetického pole, nejvýrazněji ovlivňuje celkový energetický stav NMR aktivních jader. Ostatní interakce pak ovlivňují energetický stav jader podstatně méně a některé z nich, např. příspěvek skalární interakce (\hat{H}_J), který se v ^1H NMR spektrech v roztoku organických sloučenin projevuje jemným štěpením signálů a vznikem multipletů, můžeme zcela zanedbat. Naproti tomu však příspěvek anizotropie chemického posunu (\hat{H}_{CS}), dipolárních interakcí (\hat{H}_{DD}) a kvadrupolových interakcí (\hat{H}_Q) je natolik silný, že způsobuje dramatické rozšíření detegovaného signálu. Získané spektrum je díky tomu nečitelné, a proto se v NMR spektroskopii pevného stavu snažíme působení těchto interakcí efektivně odstranit. V případě anizotropie chemického posunu používáme techniku rotace vzorku pod magickým úhlem (MAS), při které manipulujeme s prostorovou částí příslušného hamiltoniánu¹, zatímco pro potlačení dipolárních interakcí se používá vysokofrekvenční dipolární dekaplink⁴. Při této technice se pomocí radiofrekvenčních (*rf*) pulsů účinně manipuluje se spinovou částí příslušných hamiltoniánů. V případě kvadrupolových interakcí je situace poněkud složitější a jejich potlačení vyžaduje aplikaci pokročilých technik NMR spektroskopie pevného stavu.

Kvadrupolární interakce se vyskytuje u jader se spinem větším jak 1/2 a je důsledkem interakce jaderného kvadrupolového spinu s gradientem elektrického pole. Toto pole je velmi silně závislé na lokální geometrii okolí kvadrupolového jádra, a proto lze z kvadrupolového štěpe-

Tabulka I

Velikost a chování jednotlivých energetických příspěvků, vůči externímu magnetickému poli B_0

Typ interakce	Velikost [Hz]	Závislost na mag. poli B_0
Zeemanova interakce (\hat{H}_Z)	10^7-10^9	přímo úměrná
Izotropní chemický posun (\hat{H}_{CS}^I)	10^2-10^5	přímo úměrná
Anizotropie chemického posunu (\hat{H}_{CS}^A)	10^2-10^5	přímo úměrná
Skalární interakce (\hat{H}_J)	10^0-10^3	nezávislá
Kvadrupolová interakce 1. řádu (\hat{H}_Q^1)	10^3-10^7	nezávislá
Kvadrupolová interakce 2. řádu (\hat{H}_Q^2)	10^5-10^7	nepřímo úměrná
Paramagnetické interakce (\hat{H}_P)	10^3-10^4	nezávislá
Dipolární interakce (\hat{H}_{DD})	10^3-10^4	nezávislá

ni získat cenné informace o lokální struktuře zkoumané látky. Z fyzikální podstaty se tato interakce rozděluje na dva příspěvky, které se nazývají kvadrupolární štěpení prvního (\hat{H}_Q^1) resp. druhého řádu (\hat{H}_Q^2). Prostorovou část těchto energetických příspěvků lze zjednodušeně popsat sférickou harmonickou oscilací P_2 resp. P_4 :

$$\hat{H}_Q^1: P_2(\cos\chi) = \frac{1}{2}(\cos^2\chi - 1) \quad (2)$$

$$\hat{H}_Q^2: P_4(\cos\chi) = \frac{1}{8}(35\cos^4\chi - 30\cos^2\chi + 3) \quad (3)$$

kde χ reprezentuje specifický úhel, který svírá hlavní osa tenzoru kvadrupolové interakce se směrem vnějšího magnetického pole pro jednotlivé příspěvky.

Výsledkem působení všech příspěvků je pak velmi komplikované spektrum, ve kterém signál i strukturně velmi dobře definovaného jádra může vykazovat několik maxim a překrývat celý spektrální rozsah několika desítek až stovek ppm (obr. 1a). Přítomnost více neekvivalentních strukturních jednotek vede k situaci, která je standardními experimentálními postupy neřešitelná a výsledné spektrum je téměř neinterpretovatelné.

3. Vliv mechanické rotace vzorku na NMR spektrum

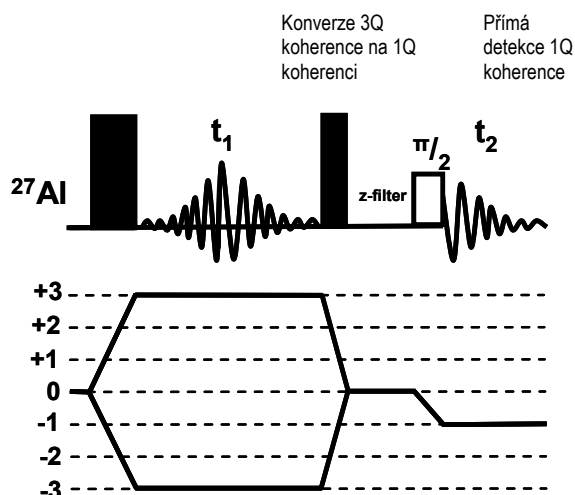
Nicméně rovnice (2) a (3) naznačují, jak lze kvadrupolové interakce 1. a 2. řádu matematicky odstranit a tedy jak navrhnout požadovaný NMR experiment. Kvadrupolová interakce 1. řádu je v uvedeném vyjádření ekvivalentní anizotropii chemického posunu. Pro tu platí, že při rotaci vzorku začne i tenzor chemického posunu rotovat kolem rotační osy a pro dostatečně vysokou frekvenci vznikne časově průměrný a axiálně symetrický tenzor druhého řádu, jehož hlavní osa je shodná s osou rotace. Pokud osa rotace svírá s vektorem magnetického pole úhel $54,7^\circ$ a je-li frekvence rotace dostatečně vysoká (optimálně více jak 20 kHz), pak daný příspěvek zcela vymizí. Je tedy zřejmé, že příspěvek kvadrupolové interakce 1. řádu lze efektivně odstranit pomocí rotace vzorku pod magickým úhlem. Obdobně platí, že k odstranění příspěvku kvadrupolové interakce 2. řádu je možné využít rotace vzorku pod úhlem $30,56^\circ$ případně $70,12^\circ$. Z uvedených skutečností je tak zřejmé, že kompletní odstranění vlivu kvadrupolové interakce vyžaduje současnou rotaci vzorku pod více rotačními osami.

V zásadě existují dvě rozdílná experimentální uspořádání, jež jsou známa pod názvy: a) dvojitá rotace (DOR, Double Rotation) nebo b) dynamická rotace (DAS, Dynamic Angle Spinning). Obě experimentální techniky vyžadují speciální konstrukce měřících sond^{14,15}. Jednodimenzionální experiment dvojitě rotace DOR (cit.¹⁶) využívá současně rotace vzorku pod magickým úhlem $54,7^\circ$ a zároveň pod úhlem odstraňující příspěvek anisotropie druhé kvadrupolové podmínky. Tohoto experimentálního uspořádání je dosaženo použitím dvou rotorů. Vzorek se primárně nachází v malém vnitřním rotoru, který je celý umístěn do rotoru vnějšího, jež rotuje pod magickým úhlem s frekvencí cca 1-2 kHz. Vnitřní rotor navíc vykonává

rotaci o frekvenci 3-5 kHz, přičemž jeho rotační osa je vztahena k rotační ose vnějšího rotoru a svírá úhel $30,5^\circ$. Značnou nevýhodou tohoto experimentu je výskyt velkého množství rotačních signálů ve spektru. Z toho plyne jeho použitelnost především pro krystalické, strukturně uspořádané materiály (minerály), které mají úzký izotropní signál. Naproti tomu dvoudimenzionální experiment dynamické rotace DOR je možné použít pro amorfni systémy. Experiment je založen na principu skokové změny rotační osy během snímání dat ($\chi_1 = 37,38^\circ$; $\chi_2 = 79,19^\circ$). V první polovině snímání dat vzorek rotuje pod osou rotace χ_1 . Pak je magnetizace pomocí 90° pulzu uložena do osy z a následně během krátké periody, cca 100 ms, dojde k změně úhlu rotoru na χ_2 a pak po dalším 90° pulzu se pokračuje v detekci NMR signálu¹⁷. Úhly rotace jsou zvoleny tak, že tvar spektra snímání v první detekční periodě je zrcadlově symetrický s tvarem spektra snímáním během druhé detekční periody. Matematickým zpracováním pak v jedné ose výsledného 2D spektra je čistý izotropní chemický posun, zatímco v druhé dimenzi je patrná kvadrupolová interakce. Značnou nevýhodou obou výše uvedených experimentů je konstrukční a finanční náročnost měřících sond a omezená stabilita experimentů.

4. Více-quantová NMR spektrometrie

Vzhledem ke zcela zřejmé experimentální náročnosti výše uvedených technik, jejichž provedení vyžaduje specifický a drahý hardware, se metodický vývoj přestal primárně zajímat o mechanickou prostorovou manipulaci se vzorkem, ale obrátil svou pozornost na spinovou část hamiltoniánu kvadrupolové interakce. Elegantní řešení, jak získat vysoce rozlišená spektra kvadrupolových jader, navrhli v roce 1995 Frydman a Hardwood², přičemž využili kombinace standardní mechanické rotace vzorku pod magickým úhlem a manipulace spinové části kvadrupolárního hamiltoniánu pomocí radiofrekvenčních pulzů. Jádro experimentu spočívá v tom, že rychlá rotace vzorku pod magickým úhlem zcela odstraní kvadrupolární efekty 1. řádu. Zbývající efekty 2. řádu pak lze separátně odstranit pomocí vhodně zvolené pulzní sekvence. V tomto konkrétním případě se ukázalo, že lze využít excitace tří-quantových přechodů mezi energetickými hladinami $m = -3/2 \leftrightarrow 3/2$. Pomocí velmi silného rf pulzu je vygenerováno velké množství tří-quantové koherence (3Q), která se během první vývojové periody t_1 vyvíjí podle trojnásobku izotropního chemického posunu a podle 6/4 kvadrupolové interakce druhého řádu. Na konci této periody se 3Q koherence převede sérií rf pulzů na přímo sledovatelnou jednonquantovou koherenci (1Q), do tzv. centrálního přechodu, která se vyvíjí opačným směrem podle jednonásobku chemického posunu a jednonásobku kvadrupolové interakce druhého řádu. Tato koherence se poté přímo snímá v detekční cílce měřící sondy (obr. 2). Nyní s využitím principů dvoudimenzionální NMR spektroskopie a s pomocí matematického zpracování lze odseparovat příspěvek izotropního chemického posunu, který je uložen v nepřímé



Obr. 2. Schéma ^{27}Al MQ/MAS NMR experimentu se z -filtrem; Typické experimentální podmínky jsou následující: excitace 3Q koherence (4,2 μs), zpětná konverze do nulového-quantového stavu (1,5 μs), krátký z -filtr, kdy je magnetizace uložena do osy z (trvá 20) μs a nakonec selektivní 90° pulz, jež vygeneruje konečnou jednokvantovou koherenci trvá, cca 40 μs

tří-quantové ose a kvadrupólové štěpení druhého řádu, jež je uloženo v přímé ose výsledného 2D spektra³.

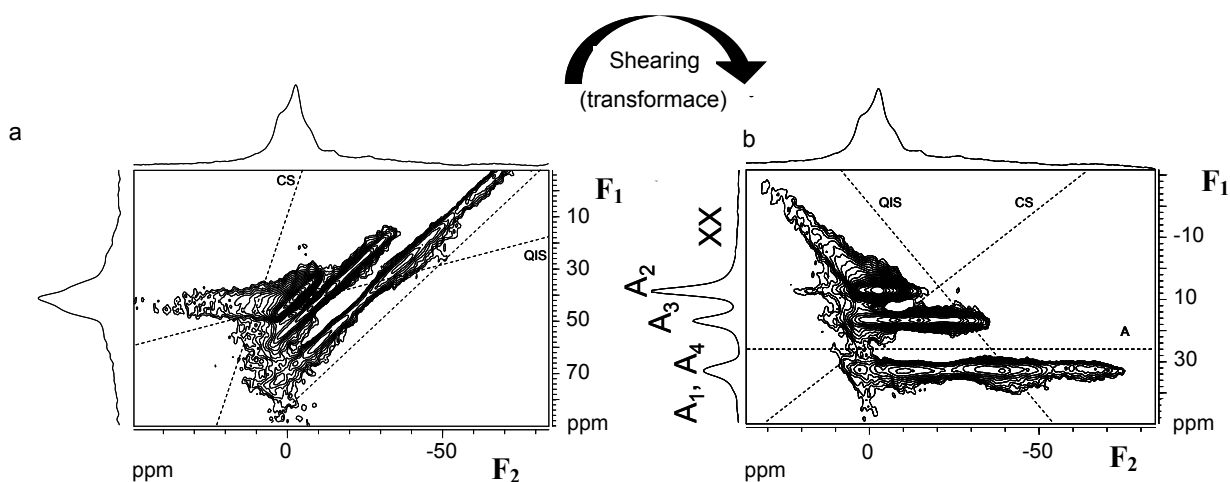
Výhodou tohoto uspořádání je, že není potřeba konstrukce speciálních sond, přičemž zavedení experimentu je relativně jednoduché. Dnes již existuje řada těchto tří-quantových experimentů, které umožňují separaci kvadrupólových interakcí podle chemického posunu a které se liší účinností excitace 3Q koherence. Nicméně mezi nejrozšířenější stále patří relativně jednoduchý tři-

pulzní experiment s vloženým z -filtrem (obr. 2). Tento experiment je robustní, snadno optimalizovatelný a během posledních patnácti let došlo k jeho výraznému rozšíření, neboť jej lze aplikovat na jádra s rozdílným spinovým číslem ($I = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ atd, např. ^{23}Na , ^{27}Al , ^{17}O , ^{11}B apod.).

5. Analýza 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spekter

Aplikační potenciál a výhody více-quantové 2D NMR spektroskopie lze nejlépe ilustrovat na krystalograficky komplikovaném minerálu kyanitu. Jeho standardní jedno-dimenzionální ^{27}Al MAS NMR spektrum je díky přítomnosti čtyř strukturálních jednotek a silné kvadrupólové interakci značně složité a prakticky nečitelné (obr. 1a). Intuitivní analýza získaného 1D ^{27}Al MAS NMR spektra kyanitu, tedy interpretace zaznamenaných lokálních maxim, hrbů a ramen ve smyslu potvrzení přítomnosti různých strukturálních jednotek ve zkoumaném vzorku, pak může vést ke špatným závěrům. Z hodnot chemických posunů těchto signálů, které se nacházejí v intervalu 0 až -50 ppm je zřejmé, že se jedná o hexa-koordinované jednotky AlO_6 v oktaedrické koordinaci (obr. 1b). Určit počet těchto chemicky a strukturálně neekvivalentních jednotek ve vzorku je však ze získaného 1D ^{27}Al MAS NMR spektra nemožné. A už vůbec není možné získat informace o velikosti kvadrupólového štěpení, z něhož lze odvodit informace o lokální geometrii koordinační sféry. Proto je vhodné použít výše zmíněný multiquantový experiment, který poskytne jasnou informaci o počtu neekvivalentních strukturálních jednotek, jejich chemickém posunu a v konečném důsledku i o lokální struktuře.

Provedením ^{27}Al MQ/MAS NMR experimentu lze obecně dosáhnout separace jednotlivých spektrálních (energetických) příspěvků do různých nezávislých os (obr. 3a). Především dojde k separaci anizotropního pří-



Obr. 3. 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektra kyanitu: a) neshearované spektrum; b) izotropně shearované spektrum

spěvku způsobeného kvadrupolární interakcí druhého řádu (A) od izotropního chemického posunu (CS) a kvadrupólem indukovaného posunu (QIS). Anizotropní složka, která reprezentuje závislost NMR frekvence na orientaci krystalu vůči magnetickému poli a ve svém důsledku způsobuje rozšíření NMR signálu, je uložena podél osy A, zatímco těžiště NMR signálu je určeno součtem izotropního chemického posunu a kvadrupólem indukovaného posunu.

Přes tyto výhody je orientace v primárně získaném 2D MQ/MAS NMR spektru (obr. 3a) poněkud komplikovaná. Proto se s velkou výhodou přistupuje k matematické transformaci získaného spektra v tom smyslu, že anizotropní složka (osa A) bude orientována paralelně s frekvenční osou F_2 . Díky této operaci, které pro nedostatek vhodné české terminologie říkáme shearování (stříhání), je docíleno odstranění anizotropního příspěvku a zvýšení spektrálního rozlišení v F_1 projekci (frekvence ν_1 , obr. 3b). Matematicky je tato transformace popsána níže uvedeným vztahem (4). Z něho je zřejmé, že transformována je pouze jedna frekvenční doména. Proto hovoříme o jednoosém izotropním shearování.

$$\begin{pmatrix} \nu_1' \\ \nu_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & a \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

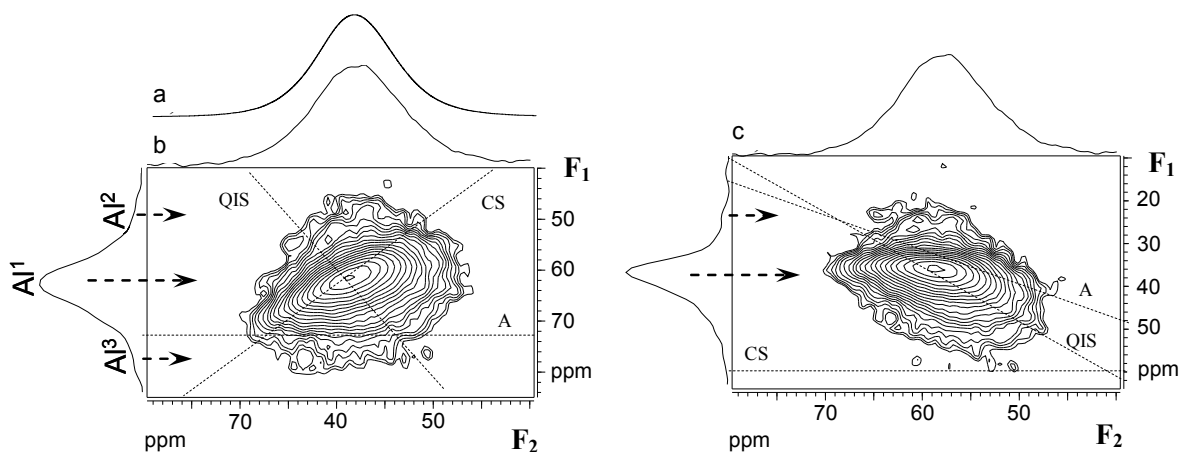
Díky této operaci jsou anizotropní interakce uloženy v ose F_2 (frekvence ν_2), zatímco v ose F_1 jsou uloženy pouze izotropní veličiny. Horizontální projekce (F_2) pak odpovídá jednoduše přechodům a při správném provedení experimentu plně koresponduje s 1D ^{27}Al MAS NMR spektrem (obr. 1a). Na druhé straně výsledná projekce F_1 umožňuje snadno rozlišit jednotlivé chemicky neekvivalentní jednotky. Dále lze v izotropně shearovaných spektrech, odečtením hodnot v těžišti signálu a dosazením do vzorce $\delta_{\text{cs}} \text{ (ppm)} = (17F_1 + 10F_2)/27$, stanovit hodnotu

chemického posunu jednotlivých strukturně neekvivalentních míst.

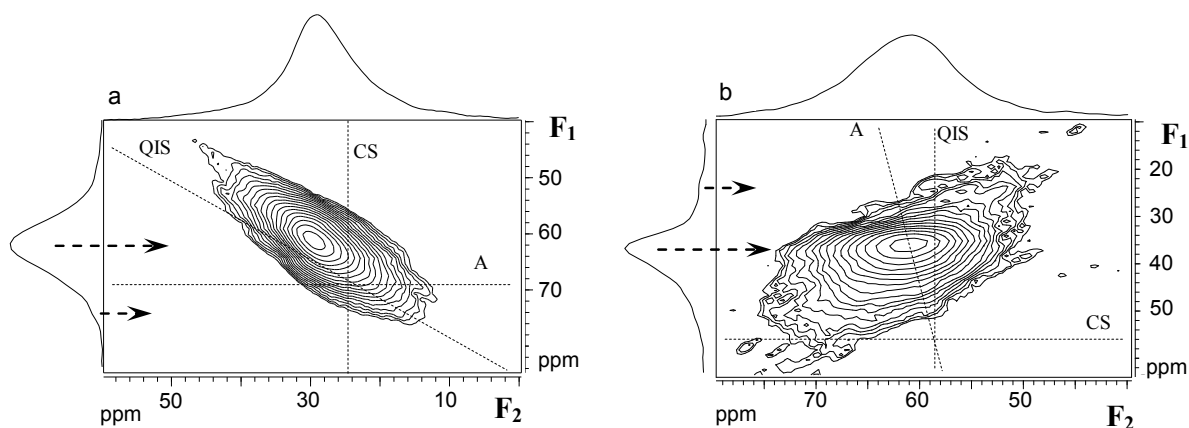
V konečném důsledku můžeme v případě kyanitu v F_1 projekci rozlišit 4 neekvivalentní strukturní jednotky AlO_6 (A_1 – A_4), a doprovodné polymorfní minerály. Správné hodnoty izotropních chemických posunů těchto jednotek odečtené z 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektra, podle výše uvedeného vztahu, jsou 3, 5, 7 a 11 ppm a odpovídají oktaedrálně koordinovaným hliníkovým atomům (Al^{VI}) v aluminosilikátech. Tak je tedy zřejmé, že tyto hodnoty nelze získat ze standardního 1D ^{27}Al MAS NMR spektra (-3, -14, -34 a -49 ppm).

Pokud jsou jednotlivé strukturní jednotky (chemicky neekvivalentní místa) snadno rozlišitelné, jako tomu je v případě kyanitu, pak tato tradiční jednoosá izotropní transformace je pro interpretaci 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektra zcela ideální. Amorfni nebo významně neuspořádané krystalické materiály však typicky dávají širokou distribuci jak chemických posunů, tak kvadrupolárních parametrů, a proto je interpretace 2D spektra ve smyslu identifikace různých strukturních jednotek a míst podstatně složitější. V případech, kdy je distribuce chemických posunů větší než velikost kvadrupolového štěpení druhého řádu, může eliminace příspěvku chemického posunu v ose F_2 vést k významnému zúžení signálu a tím k snadnějšímu rozlišení chemicky (strukturně) neekvivalentních jednotek. Pro tento případ bylo vyvinuto jednoosé Q-shearování, které provádí transformaci frekvenční škály ν_2 v ose F_2 , kde je po transformaci osa chemického posunu paralelní se spektrální doménou F_2 .

Typický příklad tohoto chování reprezentují amorfni aluminosilikátové polymery. Z 1D ^{27}Al MAS NMR spektra amorfniho anorganického polymeru (obr. 4a) lze pouze odhadnout hodnotu izotropního chemického posunu a určit pološířku signálu. Chemický posun cca 60 ppm naznačuje dominantní přítomnost hliníkových atomů v tetraedrické



Obr. 4. a) 1D ^{27}Al MAS NMR spektrum aluminosilikátového anorganického polymeru; b) 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektrum zpracované tradičním jednoosým izotropním shearováním; c) 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektrum zpracované pomocí jednoosého Q-shearování; zúžení v projekci F_1 je jasně patrné



Obr. 5. ^{27}Al MQ/MAS NMR spektra AIP zpracovaná pomocí rozdílných přístupů biaxiálního shearování: a) tradiční izotropní biaxiální shearování (anizotropní osa A je paralelní s F_2); b) biaxiální Q-shearování (osa isotropního chemického posunu CS je paralelní s F_2)

koordinaci (AlO_4 , Al^{IV}). Tvar signálu, velice podobný Gaussově křivce o relativně velké pološířce, cca 18 ppm, pak odpovídá amorfním materiálům s relativně širokou distribucí strukturálních jednotek. U typických zeolitů, např. zeolitu A, je pološířka signálu pouze 3 ppm.

Výsledné 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR spektrum izotropně shearované v jedné ose (obr. 4b) potvrdilo amorfní charakter analyzované látky a hodnotu chemického posunu 60 ppm. To znamená, že kvadrupolární štěpení druhého řádu není extrémně vysoké. Navíc značné rozšíření spektra podél osy chemického posunu CS je charakteristické pro velkou distribuci Al-O-Si úhlů. V tomto případě lze uvažovat o intervalu $130\text{--}160^\circ$. Na druhou stranu lze ve spektru pozorovat jisté rozšíření signálu i podle osy kvadrupólem indukovaného posunu QIS. To pak odráží změny v gradientu elektrického pole měřeného jádra. Nejčastější interpretace distribuce kvadrupólem indukovaného chemického posunu je variabilita chemické podstaty kladných protiiontů, které kompenzují negativní náboj na hliníku v tetraedrické koordinaci¹⁸.

Rozšíření potenciálu zpracování 2D MQ/MAS NMR spekter ve smyslu jednoznačné interpretace širokých signálů představuje sekundární transformace spekter pomocí dvouosého (biaxiálního) shearování (obr. 5). V tomto případě nejprve dojde k transformaci spektra v tří-quantové (nepřímé) doméně (ν_1 frekvence, osa F_1), která je následována manipulací experimentálních dat v doméně (přímé) jedno-quantové (ν_2 frekvence, osa F_2). Toto dvouosé stíhání, tedy biaxiální shearing, poskytuje další úpravu změřených 2D MQ/MAS NMR spekter, a v konečném důsledku pomáhá identifikovat různé strukturální jednotky a motivy ve zkoumaných amorfních systémech¹⁹.

V konečném důsledku, pomocí výše uvedených transformací, bylo možno v získaném 2D ^{27}Al MQ/MAS NMR

spektru anorganického polymeru identifikovat tři základní strukturální motivy tetraedricky uspořádaných hliníkových atomů (jednotky Al^1 , Al^2 , Al^3 , obr. 4 a 5). Dominantní strukturální jednotka Al^1 odpovídá tetraedrum AlO_4^- , které jsou kompenzovány hydratovaným sodným protiiontem. Ten spolu s hydratační sférou způsobí středně velké ovlivnění gradientu elektrického pole kolem daného Al atomu a tedy průměrné kvadrupolární štěpení cca 2 MHz. Minoritní jednotky Al^2 , pro něž je charakteristické velmi malé kvadrupolární štěpení druhého řádu, pak odpovídají AlO_4^- tetraedrum, jejichž záporný náboj je balancovaný kyselým H^+ iontem nebo Na^+ kationem, který je v rychlé chemické výměně s okolními molekulami vody. Zvýšená dynamika obou kationtů a okolních molekul vody způsobí pohybové zprůměrování gradientu elektrického pole, které pak je spíše sféricky symetrické, díky čemuž kvadrupolární interakce vymizí. Naproti tomu strukturální jednotky Al^3 vykazují relativně velké kvadrupolární štěpení druhého řádu, jež dosahuje cca 4 MHz. Tyto jednotky proto můžeme přiřadit perturbovaným tetraedricky koordinovaným hliníkovým atomům ve formě AlOH^{2+} či mimo-mřížkovým jednotkám $-\text{Al}(\text{OH})_3$ (cit.¹⁸). Výše uvedené postupy zpracování ^{27}Al MQ/MAS NMR spektra amorfního anorganického polymeru ukazují 4 různé vzájemně doplňující se přístupy, jenž poskytují důležité informace pro snadnější interpretaci.

6. Závěr

Strukturální charakterizace amorfních anorganických, ale i organických systémů získává v současné době na své naléhavosti. S rostoucím počtem technologických postupů amorfních anorganických polymerů a jejich vlivu na me-

chanické vlastnosti, popř. jejich dlouhodobou stabilitu roste nutnost detailního popisu struktury těchto látek. Velké množství těchto komplikovaných systémů jsou směsi, případně kopolymery dvou či více molekul obsahujících různorodé atomy. Vzhledem k značnému rozšíření jader se spinem větším než 1/2, je úsilí rozvinout NMR spektroskopii tímto směrem velmi žádoucí. Ve výše uvedeném příspěvku jsme se pokusili přiblížit jeden ze současných trendů zpracování 2D vícekvantových NMR spekter, který není náročný na přístrojové vybavení ani výpočetní postupy, přičemž poskytuje nové detailní strukturní informace. Díky tomu je tento přístup vhodný pro kvalitnější a spolehlivější interpretaci analyzovaných amorfních substancí. Dále je zřejmé, že tento přístup zpracování NMR spekter lze specificky modifikovat pro jakákoliv kvadrupólová jádra a použít pro výklad 2D MQ/MAS NMR spekter s vysokou vypovídající hodnotou.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (číslo grantového projektu P108/10/1980).

LITERATURA

1. Lowe I. J., Norberg R. E.: *Phys. Rev.* 107, 46 (1957).
2. Frydman L., Harwood J. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5367 (1995).
3. Medek A., Harwood J. S., Frydman L.: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12779 (1995).
4. Brus J.: *Chem. Listy* 99, 99 (2005).
5. Brus J., Kříž J.: *Chem. Listy* 101, 122 (2007).
6. Alemany L. B., Steuernagel S., Amoureux J. P., Callander R. L., Barron A. R.: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 14, 1 (1999).
7. Davidovits J.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 37, 1633 (1991).
8. Glukhovskij V. D.: *Gruntosilikaty*. Budivel'nik, Kiev 1959.
9. Koloušek D., Brus J., Urbanová M., Andertová J., Hulinský V., Vorel J.: *J. Mater. Sci.* 42, 9267 (2007).
10. Perera D. S., Blackford M. G., Vance E. R., Hanna J. V., Finnie K. S., Nicholson C. L.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 824, 607 (2004).
11. Roy D. M.: *Cem. Concr. Res.* 29, 249 (1999).
12. Oudadesse H., Derrien A. C., Lefloch M., Davidovits J.: *J. Mater. Sci.* 42, 3092 (2007).
13. Lyon R. E., Balaguru P. N., Foden A., Sorathia U., Davidovits J., Davidovics M.: *Fire Mater.* 21, 67 (1997).
14. Wu Y., Sun B. Q., Pines A., Samson A., Lippmaa E.: *J. Magn. Reson.* 89, 297 (1990).
15. Eastman M. A., Grandinetti P. J., Lee Y. F., Pines A.: *J. Magn. Reson.* 98, 333 (1992).
16. Samoson A., Lippmaa E., Pines A.: *Mol. Phys.* 65, 1013 (1988).
17. Llor A., Virlet J.: *Chem. Phys. Lett.* 152, 248 (1988).
18. Malicki N., Mali G., Quoineaud A., Bourges P., Simon L. J., Thibault-Starzyk F., Fernandez C.: *Microporous Mesoporous Mater.* 129, 100 (2010).
19. Gehman J. D., Provis J. L.: *J. Magn. Reson.* 200, 197 (2009).

L. Kobera, M. Urbanová, and J. Brus (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Solid-State Multiple-Quantum NMR Spectroscopy: An Insight into the Structure of Inorganic Materials**

The review brings a brief introduction into the current trends of modern solid-state NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei such as ^{27}Al and ^{23}Na which form a significant components of inorganic materials. The recently developed two-dimensional technique of multiple-quantum NMR spectroscopy provides detailed structure analysis of inorganic and organic materials. The advantage of this technique is multiple in characterizing complex amorphous systems. The potentials of this technique in the analysis of ^{27}Al MQ/MAS (multiple-quantum magic-angle spinning) NMR spectra of crystalline kyanite and amorphous inorganic polymers are demonstrated. Special processing of the obtained experimental data known as biaxial shearing is also discussed. It is shown that the new approaches provide information on structure in a synoptical form, making interpretation of MQ/MAS NMR data much easier.