



武汉物数所在固体核磁共振方法研究方面取得新进展

文章来源: 武汉物理与数学研究所

发布时间: 2010-04-30

【字号: 小 中 大】

中科院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室邓风研究组在快速定量 ^{13}C 魔角旋转固体核磁共振(^{13}C MAS NMR)方法研究方面取得重要进展, 相关结果发表在近期的《美国化学会志》(*J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132: 5538-5539) 上。

^{13}C MAS NMR由于分辨率高而被广泛应用于多相催化反应机理、高分子和膜蛋白的结构与性能等方面的研究中。然而, ^{13}C MAS NMR也存在灵敏度低的致命缺点, 一般需要通过信号累加的单脉冲(Single Pulse, SP)实验或极化转移的交叉极化实验(Cross polarization, CP)来提高其检测灵敏度。SP实验是获得定量 ^{13}C NMR 信息最常用的方法, 然而由于受到 ^{13}C 核自旋晶格弛豫时间(T_1)的限制, 定量SP 实验往往是比较耗时的, 因为实验要求信号累加所需的循环延迟至少要大于 T_1 的5 倍以上。

邓风研究员和侯广进博士等人提出了一个全新的观点: 在 ^{13}C MAS NMR的定量测量实验中, 循环延迟不再受自旋晶格弛豫 T_1 的约束, 不必满足 $5T_1$ 的限制, 这将极大地缩短实验时间, 有助于提高需要长时间信号累加体系的研究效率。他们分别发展了适合于固体NMR中CP和SP实验的定量测量方法, 包括定量交叉极化(QUCP)技术和定量单脉冲(QUSP)技术。其核心是: 在常规CP和SP实验中引入宽带同核重耦技术, 非一致性增强和非一致性恢复的 ^{13}C 核自旋磁化强度将会在重新耦合的同核偶极-偶极相互作用的驱动下发生极化转移, 在系统达到准平衡态时每个核自旋的磁化强度将会达到一致。理论分析和实验结果证实: 针对任意设置的循环延迟, QUCP和QUSP实验技术均可以获得定量的 ^{13}C NMR测量结果; 循环延迟越短, 实验效率越高, 这将极大地节省实验时间。邓风研究组把该方法用于固体酸催化反应机理的研究, 该方法还有望用于固态多肽和膜蛋白等生物大分子的结构和动力学研究。

在前期工作中, 该研究组针对环境友好固体酸催化剂的结构与性能这一科学问题, 发展了用于研究不同酸中心协同作用的二维 $1\text{H}-1\text{H}$ 双量子魔角旋转NMR方法(*J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 11161-11171; *J. Phys. Chem. C* 2008, 112:14486), 建立了酸强度定量测量的NMR标尺(*J. Phys. Chem. B*, 2007, 111: 3085; 2008, 112: 4496; *J. Phys. Chem. A* 2008, 112: 7337)。利用所建立的NMR方法并结合量化计算, 他们揭示了一系列固体酸催化剂的结构与反应性能(*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127:18274-18280; *J. Phys. Chem. B* 2006, 110: 10662; *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 15765)。该工作是基于前期工作的又一次重要突破。

该项研究得到了国家自然科学基金重点项目(20933009)、国家自然科学基金委创新团队项目(20921004)以及国家科技部973项目(2009CB918600)的大力支持。

打印本页

关闭本页