

固体核磁 ^{13}C CPXT₁ 技术在材料结构解析中的应用

►武宁宁¹ 王秀梅² 向俊锋¹

(1、分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: ningning@iccas.ac.cn; 2、布鲁克(北京)科技有限公司)

现代材料体系的构效关联日趋复杂,从原子尺度揭示其微观本质源头已成为关键科学挑战。本文将介绍一种原位、无损“虚拟分离”新方法——固体核磁弛豫技术,它亦可助力实现了对复杂材料的空间、动态及手性多维度全景解析。

一、CPXT₁ 技术原理

自旋-晶格弛豫时间 (spin-lattice relaxation time, T_1) 作为核自旋系统与环境 (晶格) 交换能量的时间标度,对局部分子运动极度敏感。当分子在特定频率 (对应核的拉莫尔频率) 上运动时,这种运动可以高效地将核自旋的能量耗散到环境中,导致 T_1 缩短。反之,在刚性环境中,弛豫路径有限, T_1 则显著延长。由于 T_1 对分子的运动非常敏感,使之成为分辨不同微区的天然探针。以 ^{13}C 的 CPXT₁ (Bruker 谱仪中脉冲序列名称) 技术为例,它是基于 CP (Cross-Polarization) 发展的一种交叉极化反转恢复法技术,可用于不同碳官能团的自旋-晶格弛豫时间的测定^[1-2]。图 1 为其脉冲序列示意图,其中, PLW1 用于建立 CP, PLW11 表示 ^{13}C 通道 P1 脉宽对应的 90 度脉冲功率, vd list 表示反转脉冲后的弛豫延迟时间,需要根据实际样品设定^[3]。

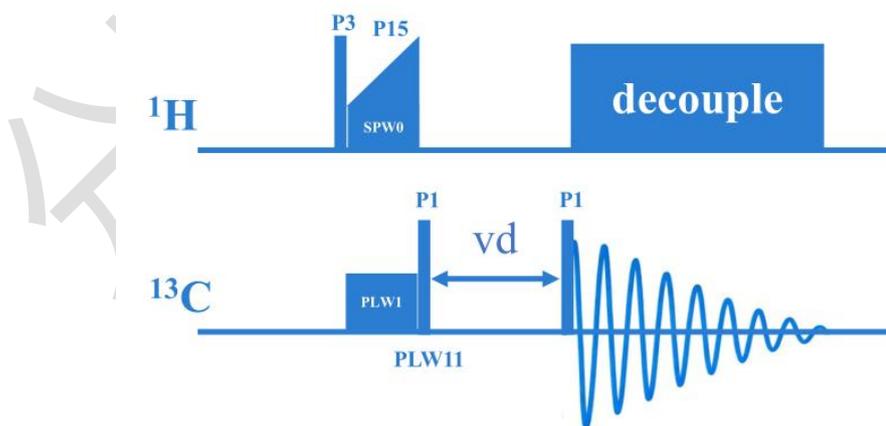


图 1、CPXT₁ 脉冲序列示意图^[3]

二、技术应用实例

2.1 核磁弛豫研究证实纤维素/离子液体新型复合晶体的形成

基于单纯的纤维素或单纯的离子液体均表现为非晶态或液晶态 (^{13}C 的 T_1 较短), 文中将两者以特定比例复合后, 复合物中纤维素链上几乎所有碳核的 T_1 值显著增长了一个数量级, 直接证明了纤维素链运动被完全“冻结”束缚, 从而确证了一种新型、长程有序的纤维素/离子液体复合晶体的形成, 并揭示了其内部均一且强烈的分子相互作用。文中同时利用弛豫差异, 实现了离子液体晶体与纤维素晶体的“虚拟分离” [4]。

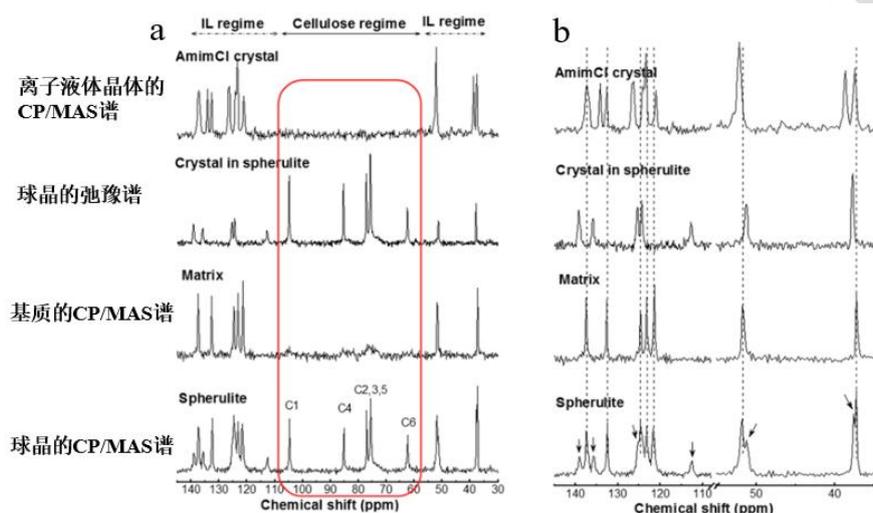


图 2、(a) 不同样品 (Amim^+Cl^- 晶体、球晶的结晶部分、基质包括非晶纤维素和离子液体、球晶) 的 ^{13}C 固体核磁共振谱图 (b) ^{13}C 固体核磁共振谱图的部分放大图^[4]

2.2 纤维素晶区、非晶区的“虚拟分离”

Song 等人^[5]根据分子运动状态不同, 选择 CP/MAS 技术、高功率去耦技术以及弛豫技术来确认凝胶中的多尺度结构, 从溶液到凝胶转变过程中纤维素存在拉伸诱导结晶现象, 通过弛豫技术得到了纯结晶谱图。

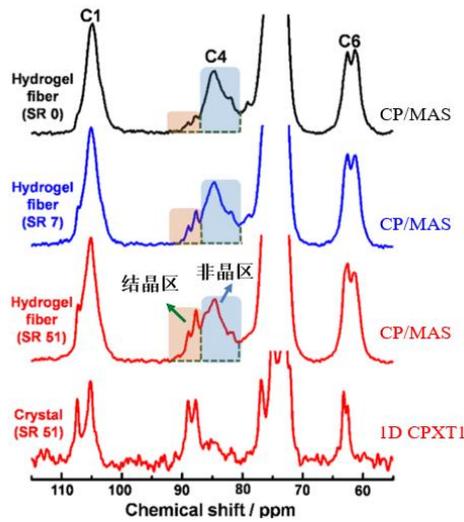


图 3、不同样品的 ^{13}C 固体核磁共振谱图：水凝胶纤维样品 SR 0、SR 7、SR 51（CP/MAS 谱），以及 SR 51 水凝胶纤维的晶态区域（一维 CPXT₁ 谱）^[5]

2.3 解析笼状共价有机框架材料的特殊运动性能

Ma 等人^[6]利用固体高分辨 NMR 方法，测定 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫时间 (T_1)，解析分子的结构及分子的运动特性。值得注意的是，固体核磁一维 ^{13}C CP/MAS 谱中有些信号峰相对尖锐（cage-COF-1 中的 C^k ，cage-COF-2 中的 C^k 、 C^l ），表明悬挂的苯基连接臂具有显著更高的运动性。 T_1 弛豫时间测量进一步佐证了这一现象：这些信号峰（连同 C^c 、 C^d 信号）的 T_1 值远低于其他信号，甚至比非晶态样品中的对应值更短。

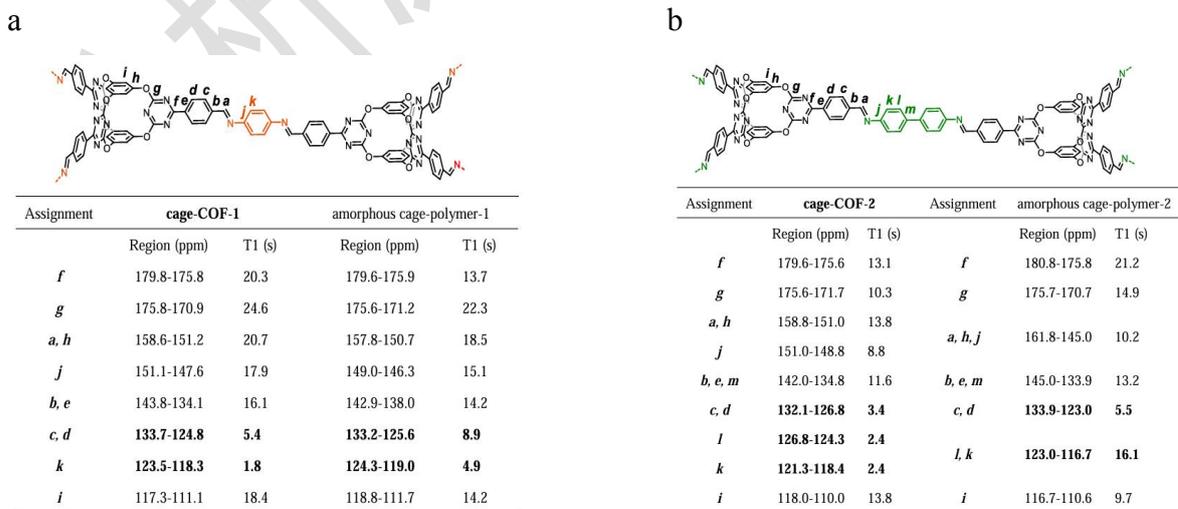


图 4、(a) Cage-COF-1 及其无定形聚合物的 T_1 弛豫时间测定 (b) Cage-COF-2 及其无定形聚合物的 T_1 弛豫时间测定^[6]

2.4 利用弛豫差异解析多孔复合材料的主-客体相互作用及“虚拟分离”

通过测定多孔材料在吸附溶剂前后的固体核磁 ^{13}C T_1 弛豫时间,可对多孔材料骨架与其吸附客体进行有效的分析。当客体分子被限域在孔道内时,其分子运动自由度降低,表现为 ^{13}C T_1 值的显著延长;而多孔骨架自身的 T_1 则相对稳定。此差异源于两者分子运动模式与频率的区别。利用这一弛豫对比,可从重叠的谱峰中区分并归属主、客体的信号,进而分析:(1) 吸附是否均匀;(2) 主客体相互作用的强弱,与孔壁紧密结合的分子运动性低, T_1 较长,而在孔道中心快速运动的分子, T_1 较短;(3) 孔道限域对客体分子动态行为的影响。该方法为从分子动力学层面揭示多孔材料吸附与限域机制提供了独特手段。此外,也可以通过筛选合适的一个 ν 值做一维碳谱,实现主-客体的原位、无损地“虚拟分离”,该技术已成为简化多孔材料固体碳谱的常用手段。

2.5 立体化学维度解析——精准区分手性异构体

手性(对映异构)化合物的区分是化学分析中的经典难题。由于它们在普通光谱中表现出高度相似的性质,其分离与鉴定通常依赖手性色谱柱或化学衍生化等方法,过程较为繁琐,且存在破坏样品的风险。固体手性分子的结晶可能形成不同的对映体晶体或外消旋晶体。这些不同的固体手性组装体,尽管每个分子的化学键相同,但它们在晶体环境中的分子构象、分子间相互作用网络(氢键、 π - π 堆积等)以及晶格内的受限运动模式存在细微而系统的差异。这些差异足以被高灵敏度的固体 NMR,特别是对局部环境极为敏感的 T_1 弛豫所捕获^[7]。该技术已为胶体、界面与化学热力学实验室成功地证明了镜面对称手性氨基酸中超分子中水结构与不同手性氨基酸的弱相互作用强度存在不同。

参考文献:

参考文献:

1. Torchia, D. A., The Measurement of Proton-Enhanced Carbon-13 T_1 Values by a Method Which Wuppresses Artifacts, *J. Magn. Reson.*, **1978**, *30*, 613.
2. Alamo, R.G., et al., Measurement of the ^{13}C Spin-Lattice Relaxation Time of the

Non-crystalline Regions of Semicrystalline Polymers by a CP MAS-based Method, *Polymer*, **2002**, *43*, 1857.

3. Solid state NMR User Manual, **2022**, *Bruker Corporation*.

4. Song, G.J., et al., A Novel Cellulose/Ionic Liquid Complex Crystal, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, 4260.

5. Diao, H.L., et al., Stretch-Induced Crystallization of Cellulose Spun from Ionic Liquid Solution, *Biomacromolecules*, **2022**, *23*, 2264.

6. Ma, J.X., et al., Cage Based Crystalline Covalent Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3843.

7. Santos, J. I., et al., Chirality-Induced Electron Spin Polarization and Enantiospecific Response in Solid-State Cross-Polarization Nuclear Magnetic Resonance, *ACS Nano*, **2018**, *12*, 11426.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!