固体NMR測定研修会(オンライン開催)

【日 時】: 令和4年1月7日(金)13:30~15:00

【場 所】:ZOOM(鳥取大学から配信)

【参加対象者】:大学のNMR担当者、技術職員、技術支援員、技術補佐員等

【講 師】:東北大学 安東 真理子

【講習機器】: JEOL JNM-ECZ600

【プログラム】 1月7日(金) 13:30~15:00 固体NMR:CPMAS測定法

オンライン(zoom)講習資料より一部抜粋



0:54:27

鳥取大学・固体NMR測定研修会 ~CP測定のコツ~

東北大学 総合技術部 分析・評価・観測群 安東 真理子

固体NMR測定研修会(オンサイト開催)

- 【日 時】: 令和4年1月6日(木) 14:00~17:00 令和4年1月7日(金) 9:00~17:00
- 【場 所】:鳥取大学 VBL棟
- 【参加対象者】:大学のNMR担当者、技術職員、技術支援員、技術補佐員等
- 【講 師】:東北大学 安東 真理子
- 【講習機器】: JEOL JNM-ECZ600

【内容】

JEOL社製ECZ600を用いて固体測定を基礎から学習した。また、新型コロナウイルス感染症対策として 現地参加者は若干名とし、CPMAS測定法についてはオンサイトおよびオンラインのハイブリッド開催と した。

【プログラム】 1月6日(金) 14:00~17:00 装置確認、オンライン開催準備



サンプル調製



装置確認、オンライン開催準備

【プログラム】 1月7日(金) 9:00~12:00 装置確認、装置調整 13:30~15:00 CPMAS測定法(ハイブリッド開催:オンライン参加10名程度) 15:15~17:00 Dmfitを用いたスペクトル解析



CPMAS測定法(ハイブリッド開催)



Dmfitを用いたスペクトル解析

鳥取大学・固体NMR測定研修会 ~CP測定のコツ~

東北大学 総合技術部 分析・評価・観測群 安東 真理子

固体NMRにおける問題点とCP/MAS

- 問題点
 - 緩和時間が長い(~100s)ため積算回数を増やせな くS/Nが悪い (S/Nのよい信号を得るには長い測定時間が必要)
 - 化学シフト異方性や双極子相互作用により線幅が広が りピーク分離できない
- 解決法
 - MAS
 - デカップリング

- > CP/MAS
- 分極移動による、感度の増大と緩和時間の短縮

ポイントはデカップル法

おそらく、最初(設置講習)は連続波(CW:continuous wave) デカッ プリングを教えられるはずですが、最近だとそれよりもデカップル効 率の良い方法が報告されており、CW法で上手く信号が得られない場 合でも他のデカップル法を使うと上手くいく場合があります。

JEOLだと、CWの他に下記の3つの方法がデフォルトで入っているは ずです。今回は時間の関係上、一番おすすめなTPPMでデカップルす る方法を行います。





δ

9

双極子 - 双極子相互作用



極座標を用いてオペレータ項と位置関数との積和の形に書き換える 極座標では

 $\mathbf{r} = (r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta)$

であるからIおよびSに対する上昇および下降演算子は次のようになる

$$I^{\pm} = I_x \pm iI_y, S^{\pm} = S_x \pm iS_y$$

$$\therefore \begin{cases} I_x = \frac{1}{2}(I^+ + I^-), \ I_y = \frac{-i}{2}(I^+ - I^-) \\ S_x = \frac{1}{2}(S^+ + S^-), \ S_y = \frac{-i}{2}(S^+ - S^-) \end{cases} \xrightarrow{\psi}$$

 \mathbf{S}

Magic Angle Spinning; MAS







Decoupling



CP/MAS



 $\gamma_{\rm I} H_1^{\rm I} = \omega_{\rm I} = \omega_{\rm S} = \gamma_{\rm S} H_1^{\rm S}$ という条件のとき/スピンとSスピンが共鳴し、 双極子相互作用によるスピンフリップのため磁化が/スピンからSスピンへ移動する。

Cross Polarization (CP)



CP/MAS の測定手順



Sスピン(¹³Cなどの希薄なスピン)



- 1.固体の標準試料(¹³Cならglycine, adamantaneなど) 測定
 - 1.標準試料をセットし、MAS回転させ、1H核とX核の チューニングをとる。
 - 2.¹H核の照射周波数とパルス強度を決め、そのときの90° パルス幅を求める。
 - 3. X核のパルス強度を変えながらHartman-Hahnの条件を 探す。
 - このとき、パワーを入れすぎてプローブを壊さないよう に注意。
 - ・接触時間はglycineなら数ms(2~5 ms)、adamantan だと長い(十数ms)。
 - ・観測時間(= dw × point数 = point数/sw)にも注意
 (デカップルパワーにも依るが30 ms以内が目安)。

4.MASを止め試料と交換する

- 2.試料の測定
 - 1.標準試料をセットし、MAS回転させ、¹H核とX核の チューニングをとる。
 - 2.標準試料で決めたパルス強度と90°パルス幅を用いて照 射周波数を決める。
 - 3.標準試料で求めたHartman-Hahnの条件を用いて信号強度が最大となる接触時間を探す。
 - このとき、パワーを入れすぎてプローブを壊さないよう に注意。
 - ・接触時間は30 ms以内が目安。
 - 4.本測定

Hartman-Hahn Condition under MAS

✓ Under MAS heteronuclear dipolar coupling is averaged, cross polarization shouldn't work.

 ✓ As shown in Stejscal and Schaeffer transfer does occur as coupling is "not completely averaged but becomes time dependent.

✓ Under these conditions the Hartman-Hahn condition breaks down into

 $\gamma B_{1I} = \gamma_S B_{1s} \pm n$

where $n=\pm 1,2(at longer mixing time n=0 is also visible)$



Fig. Matching condition for adamantane with a contact time of 1ms and 16ms respectively with 5kHz MAS

TPPM



Pulse sequence for the CPMAS experiment with the addition of phase modulated TPPM decoupling on the H-1 channel.

A small hatched region of the decoupling period is expanded in order to illustrate the rapid alternation of the phase of the rf excitation between two values $-\Phi/2$ and $+\Phi/2$ with overall period 2 \mathcal{T}_p , which is carried out throughout the acquisition of the FID.

A.E. Bennett et al., J. Chem. Phys. 103, 6951 (1995)

デカップル強度の設定

プロトンの90°pulseが2.5usになるようにする すぐに2.5usにするよりは、アーキングしないように確かめながら徐々に出力 を上げていくように行う

360度パルス幅が2.5 us × 4 = 10 usなので、1 / 10 us = 100 kHz

The centerband of the CPMAS spectra of calcium formate



The centerband of the CPMAS spectra of calcium formate at 10.7kHz spinning frequency with (a) TPPM and (b) CW decoupling using the parameters: $\Phi = 75^{\circ}$, $\tau_p = 7.5$ us. An rf field strength of 62.5 kHz (4.0 us $\pi/2$ pulse length) was applied. The nonequivalent formate ions are separated by 80 Hz.

Ramped CP

Ramped cross polarization



 $CP法の活用方法(The method of Cross Polarization for material) <math>\sim$ A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces \sim



The β -cristobalite crystal structure according to Wells (as a model for the silica surface). Solid circles represent silicon sites and open circles oxygen sites. The Si-O-Si angle is 147°, and each silicon is connected to four other silicon atoms tetrahedrally through oxygen bridges.

(B) The orientation of tetrahedra for those eight silicons(o, a, b, c, d, e, f, and g) at the corners and six silicons (h, i, j, k, l, and m) at the centers of six faces of the cube in (A).

(C) The orientation of tetrahedra for those four silicons (n, p, q and r) inside the cube in (A).

Silanol surface structures. (A) Single-silanol surface with hydrogen bonding to water molecules.



CP法の活用方法~Zeoliteの測定例から~

left side, experimental spectra; right side, deconvolutions.



(A) DP (direct polarization) spectrum of crystalline quartz (208 repetitions, 15° pulse width, repetition time 300 s). (B) DP spectrum of moisture-equilibrated Fisher S-679 silica gel (9000 **repetitions**, 15° pulse width, repetition time 5 s). (C) CP (cross-polarization) spectrum of moisture-equilibrated Fisher silica gel (2000 repetitions, CP contact time 5 ms, repetition time 1 s). (D) DP spectrum of untreated Cab-O-Sil HS-5 fumed silica (46 000 repetitions, 15° pulse width, repetition time 5 s). (E) CP spectrum of untreated Cab-O-Sil fumed silica (102 100 repetitions, CP contact time 5 ms, repetition time 1 s). (F) DP spectrum of silica glass (564 repetitions, 15° pulse width, repetition time 1200 s). The base line of each individual spectrum should be considered zero intensity for that particular spectrum.