

固体 ^{19}F NMR ことはじめ

東京工業大学大学院 有機・高分子物質専攻 安藤(慎)研究室
相見 敬太郎

1. 概要

- マジック角の調整法
- 化学シフト基準
- 温度キャリブレーション
- Hartmann-Hahn条件

装置 I

日本電子 EX-270 + 300 MHz SCM

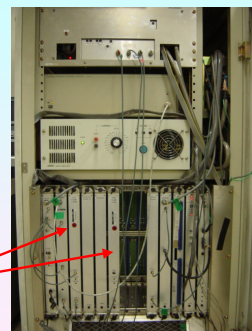
プローブ Chemagnetics社製 4 mm ϕ APEX H-F二重共鳴CP/MASプローブ
 ^1H 観測周波数 300.4 MHz
 ^{19}F 観測周波数 282.7 MHz



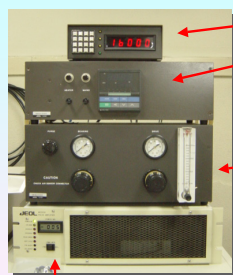
装置 II



F/H オシレーター



装置 III



^{13}C & 多核用パワーアンプ

MASコントローラー

温度コントローラー

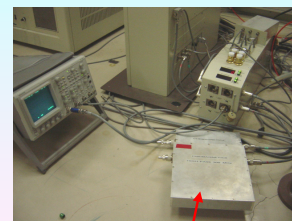
エアーコントローラー

装置 IV

^1H と ^{19}F → 共鳴周波数が近い(差が6%しかない)

照射時にRFの漏れをカット

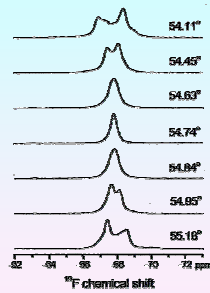
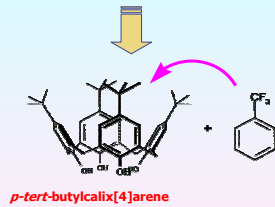
アイソレーションフィルター
プローブチューニング



F/Hアイソレーションフィルター

マジック角の調整 I

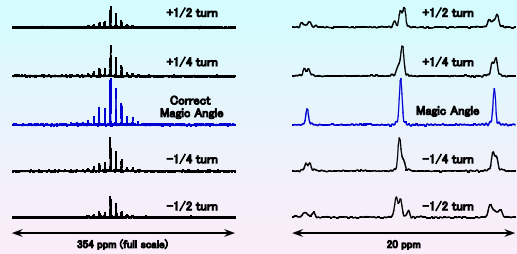
- ・半水セッコウ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- ・フッ素ゴム



E.B.Brouwer et al. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **18**, 37 (2000)

マジック角の調整 II

$^1\text{H} \rightarrow ^{19}\text{F}$ CP/MAS MAS回転数: 2.5 kHz



1. 概要

2. マジック角の調整法

3. 化学シフト基準

4. 温度キャリブレーション

5. Hartmann-Hahn条件

^{19}F 化学シフト基準 I

C_6F_6 from CFCl_3 ppm	Reference
-163.7	A.J.R. Bourn et al., <i>Proc. Chem. Soc.</i> 200 (1963)
-163.9	F.J. Hopton et al., <i>J. Chem. Soc. (A)</i> , 1326 (1966)
-163.0	A.E. Tonelli et al., <i>macromolecules</i> , 15 , 849 (1982)
-164.9	^{19}F 固体高分解能 NMR, <i>JEOL Application Note</i>
-166.4	P. Wormald et al., <i>Polymer</i> , 44 , 643 (2003) etc. (Prof. Harris Lab)

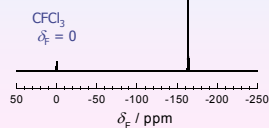
^{19}F 化学シフト基準 II



Hexafluorobenzene (C_6F_6)

$\delta_F = -163.6$ ppm

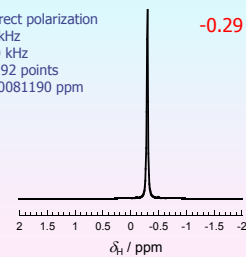
測定法 Direct polarization
MAS回転数 0 kHz
観測幅 100 kHz
データポイント 8192 points
Resolution 0.081190 ppm



^1H 化学シフト基準

TMSを外部基準としてSiゴンを測定

測定法 Direct polarization
MAS回転数 5 kHz
観測幅 10 kHz
データポイント 8192 points
Resolution 0.0081190 ppm



Bloch-Siegert shift

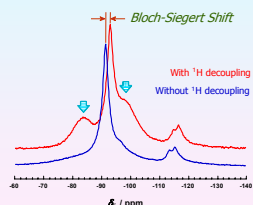
観測周波数に近い周波数のRFを照射しながらNMR信号を観測すると
共鳴周波数が一定の割合でシフトする。

F. Bloch and A. Siegert, *Phys. Rev.*, **57**, 552 (1940)

$$\Delta(\text{ppm}) = \frac{(\gamma_{\text{dec}} B_{\text{dec}})^2}{\omega_{\text{obs}}^2 - \omega_{\text{dec}}^2} \cdot \left(\frac{\omega_{\text{obs}}}{\omega_{\text{dec}}} \right)^2 \times 10^6$$

¹Hデカップリング(83 kHz)下でのBloch-Siegert shift

	Obs Freq. (MHz)	Δ (ppm)
¹⁹ F-(¹ H)	282.65	-0.59
¹³ C-(¹ H)	75.45	-0.0051



1. 概要
- 2.マジック角の調整法
3. 化学シフト基準
4. 温度キャリブレーション
5. Hartmann-Hahn条件

温度キャリブレーション

高速MAS → 試料温度の上昇
温度可変測定

温度キャリブレーション



¹Hの化学シフト

MethanolやEthylene glycolのCH₃(CH₂)とOHの化学シフト差の温度変化

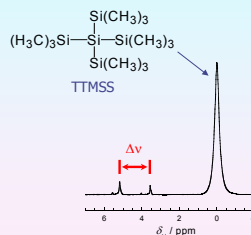
Methanol 220 ~ 330 K
Ethylene glycol 310 ~ 410 K

試料温度のキャリブレーション

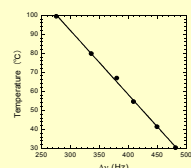
MAS下での温度キャリブレーション

Tetrakis(trimethylsilyl)silane (TTMSS) + Ethylene glycol

A.E. Alev and K.H.M. Harris, *Magn. Reson. Chem.*, **32**, 366 (1994)

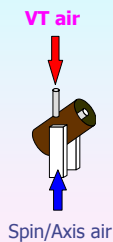
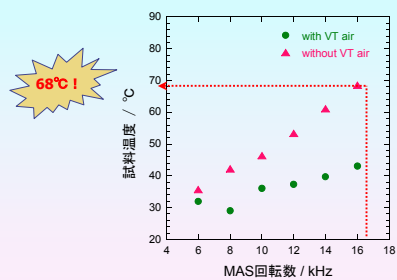


Ethylene glycolのOHとCH₂の
化学シフト差Δνの温度変化



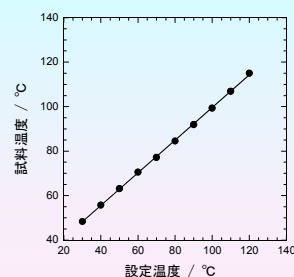
D.S. Ralford et al., *Anal. Chem.*, **51**, 2050 (1979)

回転数と試料温度



設定温度と試料温度

MAS回転数 = 16 kHz での試料温度



$$y = 26.283 + 0.73346 x$$

P(VDF/TrFE)の結晶構造と相転移

P(VDF_x/TrFE_{1-x})の結晶構造 (0.65 ≤ x ≤ 0.82)

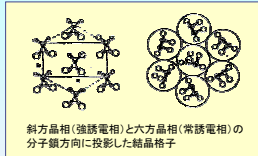
低温: all-*trans*鎖(TT)からなる斜方晶

b軸方向に自発分極を持つ

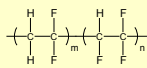
↓ 強誘電-常誘電相転移

高温: TG+, TG-からなる六方晶相

分子鎖が結晶格子上で回転している(回転相).



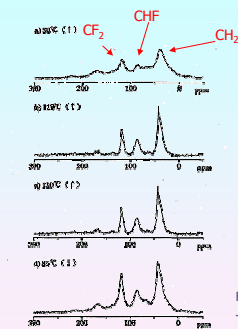
Vinylidene fluoride-
trifluoroethylene copolymer
P(VDF₇₅/TrFE₂₅)



As received Film (ダイキン工業)

Single crystalline (SC) film
(DMF溶液からのキャストフィルムを
一軸延伸後145℃で熱処理)

P(VDF/TrFE)の¹H→¹³C CP/MAS NMRスペクトル



F. Ishii et al.,
J. Polym. Sci. Polym. Phys., 40, 1026 (2002)

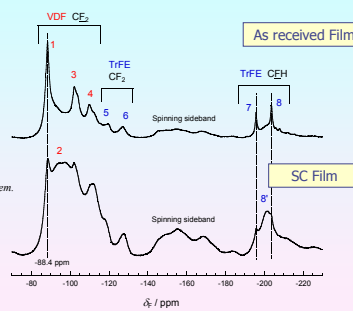
Figure 1. ¹³C spectra of the drawn P(VDF₇₅/TrFE₂₅) film at (a) 95, (b) 115, and (c) 120 °C (↑) on heating and (d) 95 °C (↓) on cooling.

P(VDF₇₅/TrFE₂₅)の¹⁹F MAS NMRスペクトル

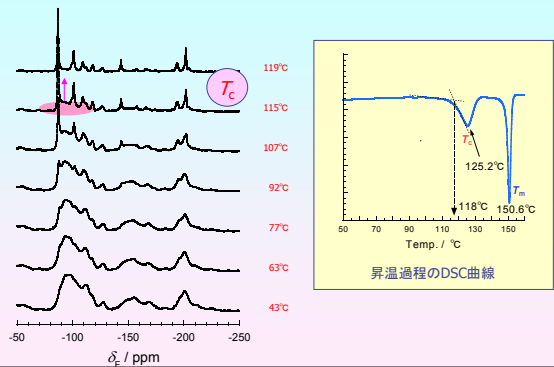
Assignments

- 1: -88.4 CH₂CF₂CH₂
- 3: -102.1 CF₂CH₂CF₂CFHCF₂
- 4: -109.9 CH₂CF₂CF₂CH₂,
CH₂CF₂CF₂CFH
- 5: -119.4 CF₂CFHCF₂CFHCF₂
- 6: -127.1 CH₂CF₂CF₂CFHCH₂
- 7: -195.7 CH₂CFHCF₂
- 8: -203.5 CF₂CFHCF₂

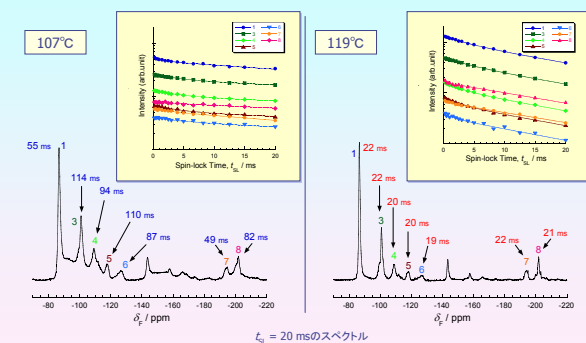
P. Y. Mabboux and K.K. Gleason, *J. Fluor. Chem.*
113 (2002) 27-35



P(VDF₇₅/TrFE₂₅)の温度可変CP/MASスペクトル



P(VDF₇₅/TrFE₂₅)のT_c前後のT_{1ρ}F



1. 概要
- 2.マジック角の調整法
3. 化学シフト基準
4. 温度キャリブレーション
5. Hartmann-Hahn条件

固体 ^1H → ^{19}F CP/MAS NMR

^1H , ^{19}F はともにabundantな核同士

→ ^1H → ^{13}C CP/MASのような感度向上のメリットはない



・プローブのバックグラウンドを消去できる

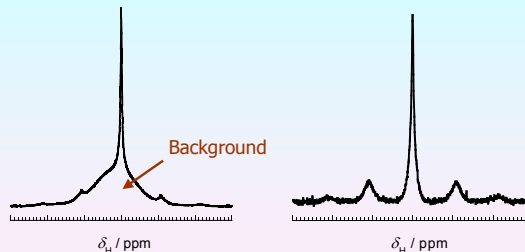
・CPダイナミクスの解析から ^{19}F 核近傍の ^1H の環境

(分子運動性や ^1H - ^{19}F の有効核間距離)の情報を得られる

^{19}F → ^1H CP/MAS NMR

Direct Polarization

^{19}F → ^1H CP/MAS

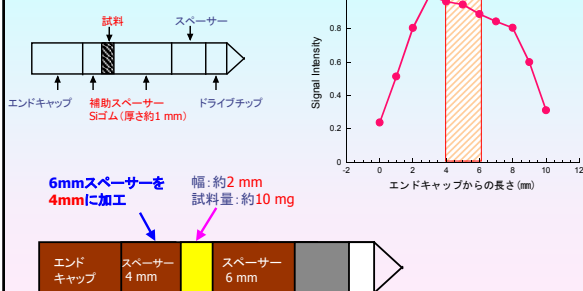


PVDFのDirect polarizationと ^{19}F → ^1H CP/MAS NMRスペクトル (積算8回)

磁場の均一性

磁場の均一性
回転の安定性

→ CPダイナミクス



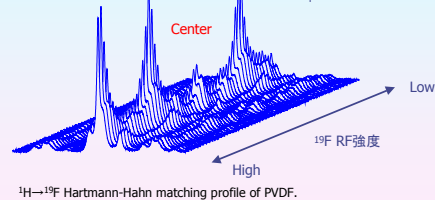
Hartmann-Hahn条件

高速MAS下のHartmann-Hahn条件 → Sideband matching条件

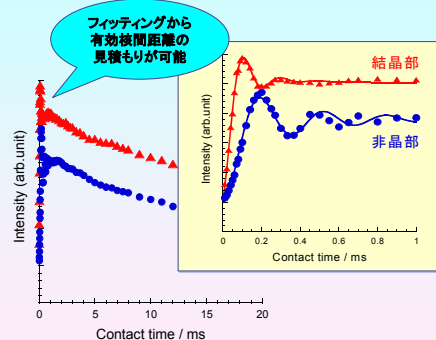
$$\omega_{1H} = \omega_{1F} - n \cdot \omega_r$$

$$\omega_{1H} = 83 \text{ kHz (3.0 } \mu\text{s)}$$

$$\omega_r = 16 \text{ kHz}$$



PVDFの ^1H → ^{19}F CP曲線



まとめ

- ^{19}F 核は、天然存在比が高く、化学シフト変化幅が広い
→ 高感度で詳細な解析が可能
- ^1H と ^{19}F の共鳴周波数が近い
→ チューニングや化学シフト基準の取り扱いに注意
- マジック角の調整
→ *p-tert-butylcalix[4]arene* + Trifluorotoluene がよい
- 高速MAS・温度可変測定
→ 固体試料(TTMS+EG)を使った温度キャリブレーション
試料の温度上昇(“室温”=68℃!)
- CP/MAS測定
→ 磁場の均一性(試料の量の最適化)
Hartmann-Hahn条件の設定

謝辞

日本電子

橋本 好民 さん

出口 健三 さん

藤戸 輝昭 さん

杉沢 寿志 さん

英国Durham大学

Prof. Robin K. Harris

Dr. Peter Holstein