

固体核磁中旋转边带及谱编辑技术介绍

武宁宁¹ 王秀梅² 向俊锋¹

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

第一部分 固体核磁旋转边带概念介绍

固体核磁中氢谱、碳谱、铝谱、锂谱、磷谱等谱图在样品峰左右两边经常会出现对称的谱峰,该谱峰是什么原因引起的,需不需要分析?本文将做详细解释。固体核磁测试技术通常需要借助高速魔角旋转技术(Magic Angle Spinning, MAS)用于平均化学位移各向异性。

魔角定义: 固体核磁共振技术中化学位移各向异性相互作用 H_{CS} 、偶极-偶极耦合相互作用 H_D 、一阶四极耦合的相互作用 H_Q 均有一定的取向依赖性,即与 $P_2(\cos\theta) = (1/2)(3\cos^2\theta - 1)$ 有关。当 θ 满足 $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ 条件时,上述几种相互作用就有可能被平均掉。此时 $\theta = 54.74^\circ$, 该角度即称之为魔角。

魔角旋转技术指通过气流吹动样品,使其围绕与外磁场方向 Z 轴为魔角方向轴进行周期性的快速转动,从而达到窄化化学位移各向异性、一阶四极非均匀增宽和偶极-偶极增宽的线宽,最终得到高分辨的固体核磁共振谱图。其中谱仪能承受的最高转速要受探头(probe)及转子(rotor)直径的限制。探头中线圈内径越小,转子直径也越小,可实现转速也越高,消除化学位移各向异性的能力越强。图1显示了不同转速对样品图谱的影响。对于半峰宽很大的样品,需要在更高转速条件下,才能将样品峰和旋转边带完全分开,如氟谱、锂谱。

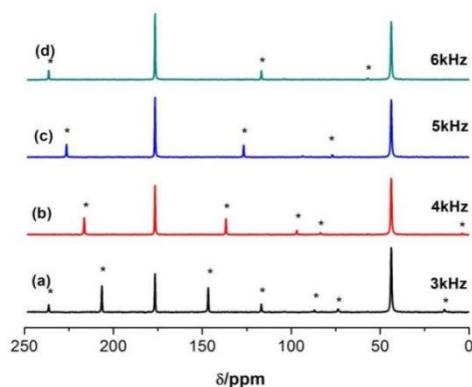


图1、不同转速下甘氨酸的固体 ^{13}C CP/MAS 谱,其中*表示旋转边带。

在固体核磁谱图中，旋转边带（spinning side-bands, ssb）对称地出现在样品谱峰左右两边，旋转边带与样品谱峰的间距等于测试时样品的旋转速率（spin rate），（我们定性分析谱图时，只需分析样品谱峰的位置，旋转边带不用分析；而做定量分析时，旋转边带的峰面积也需要做上相应加和才更准确）。旋转边带的位置仅与转速相关，与样品本身无关；而旋转边带的强弱与样品和转速都有关。如下图所示，我们做测试时经常需要调整不同转速，来区分哪个峰是样品峰和旋转边带，即不同转速下谱峰位置不变的为样品峰，而随转速不同发生位移的谱峰对应的为旋转边带，转速越高，旋转边带离主峰位置越远）。

第二部分 固体核磁谱编辑技术介绍

谱编辑技术是在 CP/MAS 技术基础上发展而来的。以 ^{13}C 固体核磁谱的测试技术为例，先对交叉极化（Cross Polarization, CP）和高功率去耦（High Power Decoupling, HPDEC）两种脉冲序列进行简单的举例介绍：

CP 技术

在固体核自旋体系中，为了满足异核自旋体系中自旋反转的能量交换需求，引入了射频场 B_1 来实现能级匹配（即功率匹配），即当满足 Hartmann-Hahn： $\omega_{1,^1\text{H}} = \omega_{1,^{13}\text{C}}$ 匹配条件时，交叉极化效率最高。但当将高速魔角旋转与交叉极化技术相结合时，Hartmann-Hahn 匹配需要调整为： $\omega_{1,^1\text{H}} = \omega_{1,^{13}\text{C}} + n\omega_{rot}$ ；除了功率匹配之外，自旋锁定时间的匹配（即时间匹配：接触时间）也是不忽视的，其中接触时间与 ^1H 和 ^{13}C 的磁化矢量弛豫散相的时间有关（一般为几个 ms），需优化才能找到最佳匹配时间（注：Bruker 中对应为 contact time，P15）。

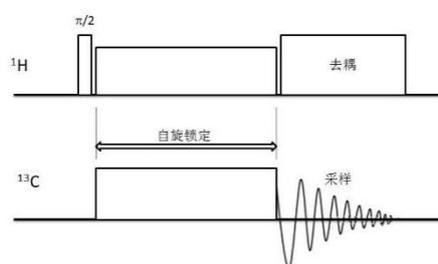


图 2、CP 脉冲序列示意图。

对于一般样品，当 contact time 设置几毫秒时，可以收集到材料所有碳信号；而 contact time 设置 50~200 微秒时，可以得到材料中与氢直接键合的碳信号。如

下图所示，当 contact time=3 毫秒时，可以得到薄膜材料的所有碳信号；而当 contact time=100 微秒时，提取出了 2 号碳的信号，文中，我们通过调整 contact time，对材料的结构指认提供了直接数据支撑。常规的 CP/MAS 谱适用于定性分析。

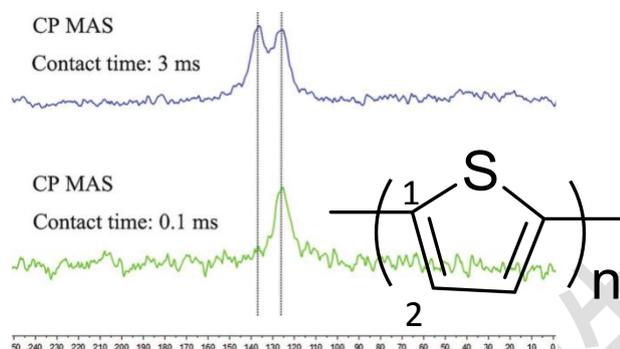


图 3、在不同实验条件下薄膜样品的固体 ^{13}C CP/MAS 谱^[1]。

HPDEC 技术

相比交叉极化的脉冲序列，高功率去耦技术的脉冲序列要简单很多，即在对碳核进行激发采样的同时，对氢核进行去耦，该方法可用于定量分析，但要注意的是 recycle delay 值的选择，保证每次激发之间样品要能够完全弛豫。

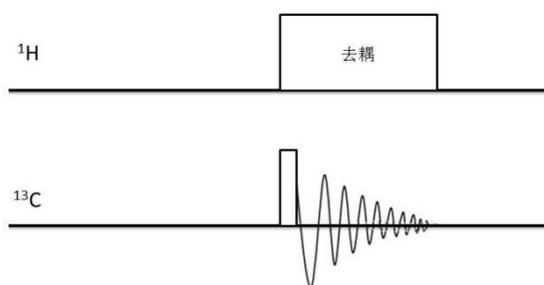


图 4、HPDEC 脉冲序列示意图。

由于 ^{13}C 的自然丰度 (^1H : 99.98%, ^{13}C : 1.07%) 小、旋磁比低，检测灵敏度相对较弱；而且 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 也较长， T_1 直接导致采样的等待时间 (D_1 ，一般需 $\geq 5T_1$) 需要很长，所以高功率去耦技术需要很长的等待时间才能等待 ^{13}C 弛豫完全，进行接下来的累加采样，信号累加效率不高。相比之下，交叉极化技术大大提高了 ^{13}C 核的信号强度，缩短了采样等待时间。图 5 为以上两种技术的应用实例：

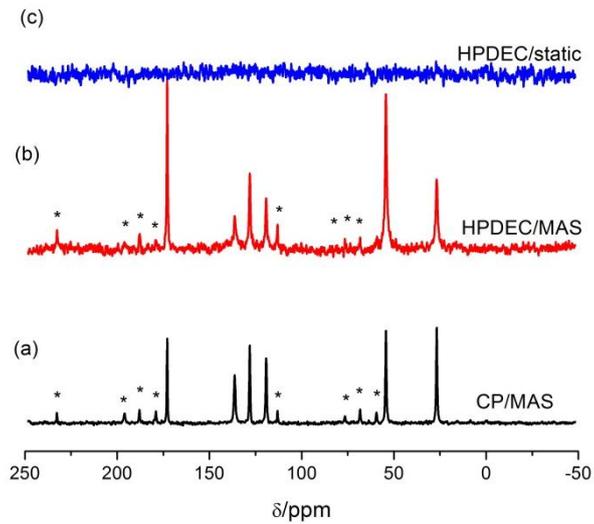


图 5、L-组氨酸酸盐固体 ^{13}C NMR 谱，旋转速率 6kHz。(a) CP/MAS 技术；(b) HPDEC/MAS 技术；(c) HPDEC/静态技术，其中*表示旋转边带。

对于 CP/MAS 定性谱和 HPDEC 定量谱的选择，要根据实验情况而定。固体二氧化硅的 CP/MAS 谱中，周边 H 或 OH 的多少将决定该谱峰的强度，稍不注意就会被误导，得到官能团的错误定量分析结果。硅谱与碳谱数据采集技术类似，实例见图 6。

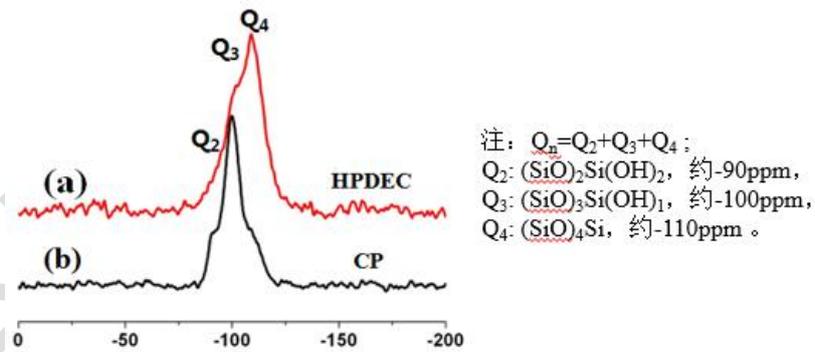


图 6、固体二氧化硅 ^{29}Si NMR 谱。

谱编辑技术

在交叉极化技术的基础上，通过对其脉冲序列的进一步编辑，可得到 CPTOSS (Cross Polarization Total Suppression of Spinning-Sidebands, 交叉极化边带全抑制)、CPNQS (Cross Polarization Non Quarternary Suppression, 交叉极化非季碳全抑制)、CPPI (Cross Polarization/Polarization Inversion, 极化/极化反转)。

CPTOSS 技术:

交叉极化边带全抑制技术顾名思义可将 ^{13}C 谱中的旋转边带峰全部抑制，避免了旋转边带与样品峰重叠带来的信号干扰。但此技术仅对各向异性相互作用大小适中的核抑制效果较好。对于可通过调节转速避开旋转边带与样品峰重叠的样品，可直接选择 CP/MAS。

CPNQS 技术:

交叉极化非季碳全抑制技术与其名略有差别: 谱图是抑制了 CH 和 CH_2 信号, 保留 C 和 CH_3 信号。这基于不同基团的散相速度: $\text{CH}_2 > \text{CH} > \text{CH}_3, \text{C}_{\text{quaternary}}$, 来选择 ^1H 去耦关闭时间实现的。

CPPI 技术:

极化/极化反转交技术根据交叉极化的极化转移速度不同, 通过合适的相位反转时间可得到谱图: CH 未出信号; CH_2 为负信号; $\text{CH}_3, \text{C}_{\text{quaternary}}$ 为正信号。来选择 ^1H 的极化反转时间实现的。图 7 为上述交叉极化基础上编辑谱的应用实例。

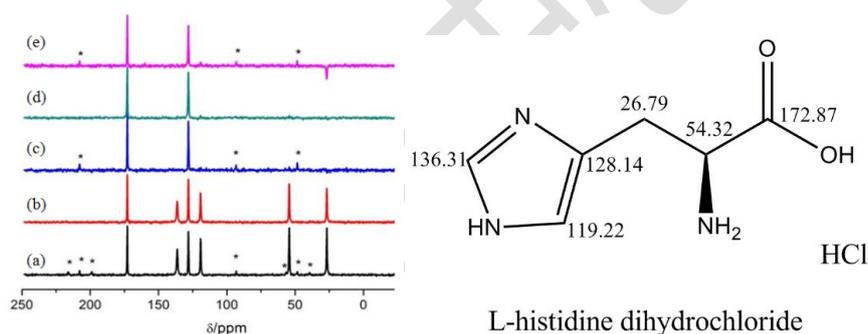


图 7. L-组氨酸盐酸盐固体 ^{13}C NMR 谱及其结构示意图。(a)CP/MAS 技术; (b)CPTOSS/MAS 技术; (c) CPNQS/MAS 技术; (d) CPTOSS-NQS/MAS 技术; (e) CPPI/MAS 技术其中转速均为 8kHz, *表示旋转边带。

参考文献:

1. Zhang J.J, et al, Highly conducting polythiophene thin films with less ordered microstructure displaying excellent thermoelectric performance, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, 39, 1800283.