

600 兆动态核极化固体核磁谱仪介绍及应用

►李亚培 向俊锋

(怀柔研究中心核磁共振系统 Email:liyapei@iccas.ac.cn)

核磁共振技术独具优势，于固体材料研究而言，核磁是难得的可同步呈现无定型、短程有序及长程有序结构的有效技术。但是固体核磁测试往往需要样品量大或测试时间长，这是由于其固有的低灵敏度问题造成的。增强 NMR 原子核的检测灵敏度有以下手段：使用超低温探头来降低电子噪音、增加场强、降低样品测试温度、使用超极化技术来增强核极化强度。动态核极化 (Dynamic Nuclear Polarization, 以下简称 DNP) 是超极化技术之一。

DNP 技术是通过电子与核之间的相互作用来增强核的极化，其借助未成对电子所具有的高极化率特性，在热平衡状态下，通过微波辐射手段将未成对电子自旋态极化转移到核自旋态，由于电子的旋磁比原子核的大得多，因此这种极化转移可以极大提高检测原子核的灵敏度，有效地解决固体核磁技术固有的低灵敏度问题。在 600MHz、100K 温度条件下，利用 DNP 技术的理论增强因子约 660 倍 (图 1)。DNP 极化转移机理可细分为以下四种：Overhauser 效应 (Overhauser Effect, OE)、固态效应 (Solid Effect, SE)、热混合效应 (Thermal Mixing, TM) 以及交叉效应 (Cross Effect, CE)。

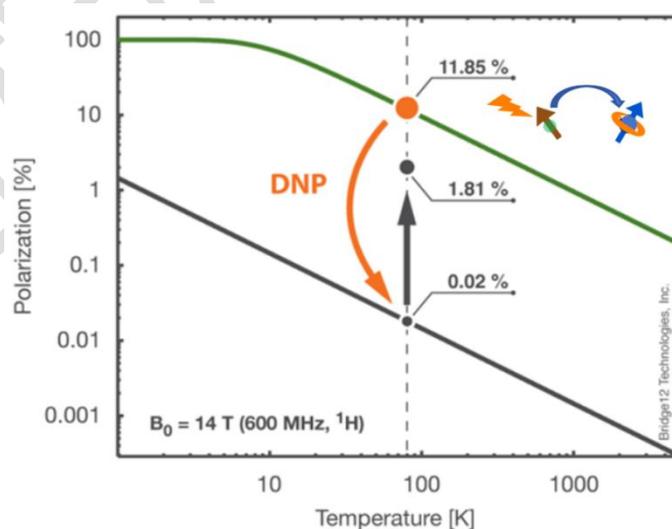


图 1、理论温度与极化关系图(<https://www.bridge12.com/learn/dnp-spectroscopy/>)。

中国科学院化学研究所购置的 600 MHz (14.4 T) / 395 GHz (7.2T) DNP 核磁共振波谱仪位于属于怀柔研究中心的北京分子科学交叉研究平台，现已进入试运行状态（图 2）。该谱仪是目前国内唯一一台 600 兆 DNP 谱仪，也是目前国内最高场强的 DNP 谱仪。它配备有宽频谱 3.2 mm、1.3 mm MAS 固体探头和 0.7 mm VFMAS 固体探头，可实现固体核磁信号的高灵敏度检测（表 1），涵盖了从 100 K 到室温的样品条件，DNP 标样的信号增强高达 160 倍(3.2 mm) / 210 倍(1.3 mm)以上，为研究复杂样品中的分子结构、结构分布和分子相互作用提供了充分的技术保障。



图 2、化学所怀柔研究中心的 Bruker Avance Neo 600 MHz (14.4 T) / 395 GHz (7.2T) 动态核极化核磁共振波谱仪。

表 1、600 兆 DNP 固体核磁谱仪的实测灵敏度

核素	探头	灵敏度
^{13}C	3.2 mmMAS 固体探头	280: 1
^{15}N	3.2 mmMAS 固体探头	56: 1

如图 3 所示为 600 兆 DNP 固体核磁谱仪表征脯氨酸 ^{13}C NMR 的结果对比，黑线数据为微波关闭状态的测试结果（即传统核磁测试结果），红线为微波开启状态测试结果（即 DNP 增强后的测试结果），可以看到应用 DNP 技术后，信号强度有了显著增强，可以极大提高测试效率，节约时间成本。

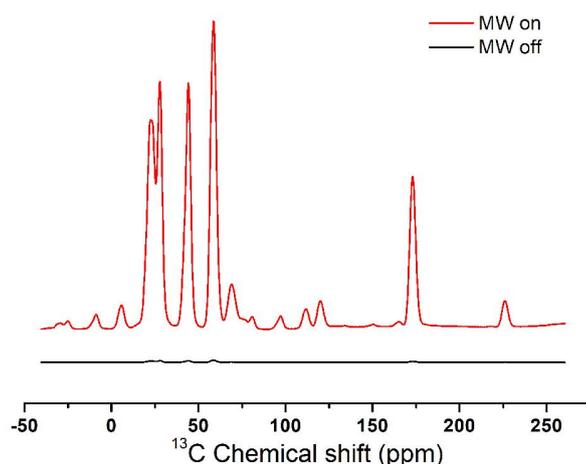


图 3、600 兆 DNP 固体核磁谱仪表征脯氨酸 ^{13}C NMR 结果。

DNP 在诸多领域发挥着重要作用。有机小分子由于弛豫时间长，传统固体核磁测试一般需要时间较长。DNP 技术可以极大地提高测试灵敏度，利用 DNP 技术可以将丙氨酸 ^{13}C NMR、三苯基膦 ^{31}P NMR 测试灵敏度分别增强 128 倍、160 倍（图 4a-b），可以在 16 小时内得到磺胺噻唑的 ^{13}C - ^{13}C DQ-SQ 同核相关二维谱图（图 4c）。

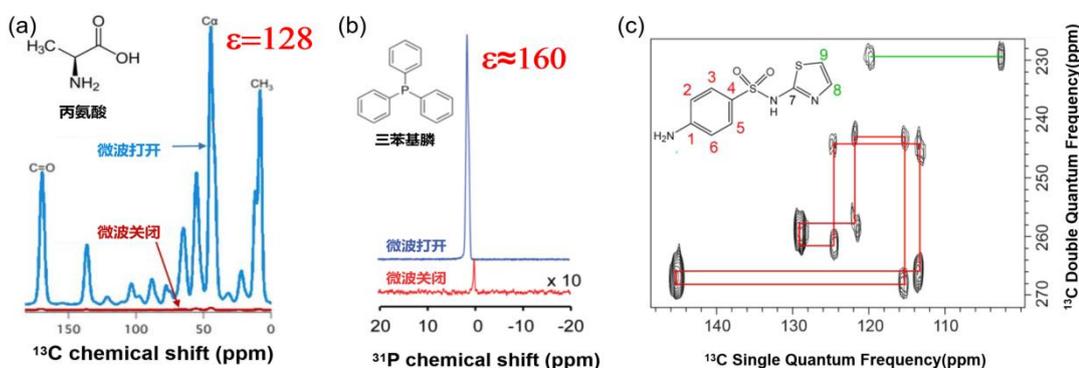


图 4、(a) 丙氨酸 ^{13}C NMR。(b) 三苯基膦 ^{31}P NMR。(c) 磺胺噻唑的 ^{13}C - ^{13}C DQ-SQ 同核相关二维谱图。

DNP 技术可以用于研究高分子的链结构和动力学。例如在研究结晶性高分子时，DNP 固体核磁可以提供高分辨率的谱图，帮助确定晶区和非晶区中高分子链的构象。由于其能够增强信号，对于一些复杂的高分子共混体系，可以更清晰地分辨出不同组分的化学环境，例如聚合物的端基信息、聚合物的原子级

结构（图 5），这些精细结构信息在传统的固体核磁上极难测到。

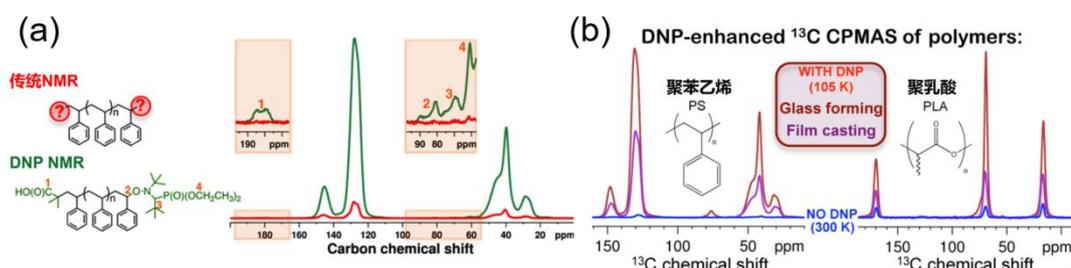


图 5、（a）聚氧乙烯聚合物 ^{13}C NMR。（b）聚苯乙烯和聚乳酸 ^{13}C NMR。

DNP 技术可以针对传统核磁检测困难的样品进行测试。例如介孔氧化铝材料，不同铝物种之间的空间信息很难检测；功能化二氧化硅基材料修饰基团比例极低；多组分纳米颗粒组分复杂，难以进行详细的空间结构分辨；还有自然丰度中仅为 0.364% 的 ^{15}N ，仅为 0.038% 的 ^{17}O ，用传统核磁来检测这些同位素的难度非常大。但是这些样品应用 DNP 技术都可以顺利检测。

总之，化学所购置的 600 兆 DNP 谱仪配置高、价格昂贵、国内国际罕有，将丰富拓展化学所固体核磁领域的测试范围和应用研究，将力求支撑所内化学、材料、生物等领域的重大科研产出。

参考文献：

- 1、Ouari O. et al., Improved structural elucidation of synthetic polymers by dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2, 715.
- 2、Rossini A. et al., Dynamic nuclear polarization NMR spectroscopy of microcrystalline solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 16899.
- 3、D. Lee. et al., Untangling the condensation network of organosiloxanes on nanoparticles using 2D ^{29}Si - ^{29}Si solid-state NMR enhanced by dynamic nuclear polarization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 13781.
- 4、Leskes M. et al, Surface-sensitive NMR detection of the solid electrolyte interphase layer on reduced graphene oxide. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8, 1078.
- 5、Blanc Frédéric. et al, Dynamic nuclear polarization NMR of low- γ nuclei: structural insights into hydrated yttrium-doped BaZrO_3 . *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5,

2431.

6、P. T.Judge. et al, Sensitivity analysis of magic angle spinning dynamic nuclear polarization below 6 K. *J. Magn. Reson.*, **2019**, 305, 51.

7、G. Mollica. et al, Quantitative structural constraints for organic powders at natural isotopic abundance using dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6028.

8、C. Sauvée. et al, Highly efficient,water-soluble polarizing agents for dynamic nuclear polarization at high frequency. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 10858.

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!