

令和元年 12 月 26 日

## 固体 NMR 講習会

【開催日】：令和元年 11 月 13～14 日

【会場】：広島大学工学研究科 A4 棟 1 階 NMR 室

【講師】：日本電子（株） 芦田 淳氏

【受講者】：山形大学（1）、東北大学（1）、大阪大学（1）、広島大学（1）、企業（3）

【主催】：自然科学研究機構 分子科学研究所（大学連携研究設備ネットワーク）

### 【プログラム】

11 月 13 日（水）

9：00～12：00 Basic コース

基本操作法（CP-MAS, DD-MAS 測定法）

13：00～17：00 Advanced コース 1

$T_{1\rho}$  測定法

MQ-MAS 法

11 月 14 日（木）

9：00～12：00 Advanced コース 2

$^1\text{H}$  高分解能測定法

13：00～17：00 Advanced コース 3

$^{19}\text{F}$  測定法

質疑・応答

### 【報告】

1 日目（11 月 13 日）

固体 NMR の基本測定法である CP-MAS 法と DD-MAS 法について、実機によるトレーニングを行った。事前に参加者から希望があった  $^{29}\text{Si}$  を含むサンプルを用い、CP-MAS 法と DD-MAS 法の原理、及びサンプルや評価の目的の違いによる測定法の適正について説明があった。CP 法と DD 法の測定の棲み分けの判断材料として材料の運動性がキーとなる。これまで、定性を議論する場合は CP 法、定量性を議論する場合は DD 法という棲み分けで使用していたが、そこに緩和時間測定による運動性の評価がプラスされることで、より深い議論に繋がることが分かった。

上記緩和時間測定法に関連し、 $^1\text{H}\cdot T_{1\rho}$  測定法及び、 $^1\text{H}\cdot T_1$  測定法の違いについての説明があった。 $^1\text{H}\cdot T_{1\rho}$  測定では数 nm( $T_{1\rho}$ )、 $^1\text{H}\cdot T_1$  測定では数十 nm( $T_1$ ) のドメインサイズでの分子の相溶性を見積もることができる。実際にサンプルを測定し、それぞれの測定パターンを比較することで、より適した測定法の決定を行った。多くの参加者が緩和時間測定法を利用した分子

の運動性の評価に大変興味を示し、実践の場で活用したいとの声が上がった。

次に、参加者から事前に受講要望があった MQ-MAS 法について、参加者の持ち込みサンプルでのトレーニングを実施した。参加者の所属機関で測定をおこなった測定データと比較すると、これまで大きな信号に埋もれていた小さな信号を MQ-MAS 法を用いることで観測できることが分かった。例えば、サンプルがアモルファスの場合、CS 軸や QIS 軸に沿った分布を示すため、 $\delta 2$  軸だけでなく、 $\delta_{iso}$  軸のスペクトルも広幅なスペクトルとして現れる。そのため、一般的な MAS スペクトルでは、結晶性が高い成分の核四極子相互作用でスペクトルが広がっているのか、アモルファス成分で広がっているのか判断が難しい。今回のトレーニングにより MQ-MAS 法の分析ツールとしての可能性を確認することができ、所属機関でも運用したいとの感想が寄せられた。

## 2 日目 (11 月 14 日)

$^1\text{H}$  間の双極子相互作用を取り除いた  $^1\text{H}$  高分解能測定法である PMLG 法及び DUMBO 法の説明があった。この 2 つの測定法は位相回しの仕方が異なるが、基本的に同じ測定法として取り扱う。いずれも定量性を議論することはできない。トレーニングでは、サンプルとしてグリシンを用い、それぞれのパラメータ設定の方法について学び、得られたスペクトルについて議論した。通常、固体 NMR での  $^1\text{H}$  測定は溶液 NMR の場合と異なり、ブロードニングしたスペクトルが得られるため、スペクトルから構造解析をすることは難しい。今回受講した  $^1\text{H}$  高分解能測定法では、 $^1\text{H}$ -MAS-NMR スペクトルに比べるとよりシャープなピークが得られ、構造解析に役立つツールとなることが分かった。

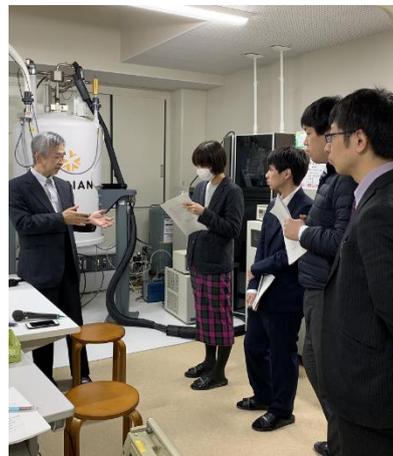
また、高分子材料評価を行う際に用いる  $^{19}\text{F}$  測定の条件設定及び得られたスペクトルの解析法について学んだ。 $^{19}\text{F}$  はサンプルスピナーからも検出される成分であるために、測定時のバックグラウンド成分を考慮する必要がある。参加者よりこれまでの測定結果が提示され、得られたスペクトルの解釈の仕方について講師より説明があった。

さらに、今回のプログラムの予定には含まれていなかったが、普段抱えている疑問点や測定条件の設定法について議論をし、個々の所属機関での対応を情報共有することで、理解を深めることができた。

### 【今後のセミナーに関する要望】

- ・リングングが大きいような核種に対する有効な低周波核測定法
- ・サイドバンドの消去法
- ・ $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$  の W-CP-MAS 測定法
- ・温度可変測定での温度校正プログラムの作成

【講習会の様子】



大学連携研究設備ネットワーク事業 講習会 報告書（個人用）

参加講習会名：固体 NMR 講習会～オンサイトトレーニング～

日時：11 月 13 日～14 日

(1) 研修会の満足度を教えてください。

大変満足

(2) 研修会への参加動機を教えてください。

MQ-MS 測定時の測定条件検討の方法を教えてくださいたくて参加しました。一般的なマニュアルには書いておりませんが、材料の MQ 測定では構造に由来するいくつかのサイトが観測されます。条件設定の方法によって結果が大きく変わるものもあり、今回持ち込ませていただいた試料はメインピークに隠れた小さな信号を観測したく、測定をお願いしました。材料の測定では、大きなピークよりもこのような小さな信号の観測が重要になる場合があります。触媒のような役割を果たし、物性変化に繋がったりするためです。

今回は、講師の芦田さんの条件検討の方法を教えてくださいました。

(3) 研修会で得たものを教えてください。

今回講習会に持ち込ませていただいた試料について当大学であらかじめ測定した一次元のスペクトルだと大きい信号に埋もれていた小さな信号が MQ-MS で観測することが出来ていたので、非常に有意義な研修になりました。アモルファスの場合、CS 軸や QIS 軸に沿った分布を示すため、 $\delta 2$  軸だけでなく、 $\delta iso$  軸のスペクトルも広幅なスペクトルとして現れます。そのため、MAS スペクトルではそのスペクトルの広がりが結晶性高い成分が核四極子相互作用で広がっているのか、アモルファス成分で広がっているのかが判断が難しい所でした。今回測定してみて頂いて、明確になりましたので、教えてくださいましたように当大学で MQ-MS を行って見て、比較してみようと思います。

(4) この研修会に参加する事で、どのように機器共用・外部連携等が進むかを教えてください。

将来的には、利用者の方達にも MQ-MS を勧めることが出来、ユーザーの選択肢が増えると考えます。装置の機能をフルに活用でき、機器共用・外部連携が促進されると幸いです。

(5) ご意見・ご感想・ご要望等ありましたら、ご自由にお書きください。

広島大学工学部の NMR 室は整理・整頓がされておりユーザーの方達が使いやすいような様子がうかがえました。このような運営の仕方は自分の担当する測定室の維持・管理にも非常に役立ちました。

大学連携研究設備ネットワーク事業 講習会 報告書 (個人用)

参加講習会名：固体 NMR 講習会～オンサイトトレーニング～

日時：11月13日～14日

(1) 研修会の満足度を教えてください。

大変満足

(2) 研修会への参加動機を教えてください。

本研修会の講義内容と同様の技法を用いた測定依頼を学内で受けていた。初めて行う測定のため、実機を前にしてぜひとも講師の方とご相談・ご質問をしたかった。

(測定マニュアルを読む、電話にて問い合わせで口頭で説明を受けるよりも聡明且つ実サンプル・実データを持参してご相談し、ご意見を拝聴したかった。)

本学が所持する固体 NMR 装置とはメーカーが異なるものの、測定の原理や測定手法は共通であると思ったので参加したいと考えた。

(3) 研修会で得たものを教えてください。

MQ-MAS は原理やシーケンス(測定プログラム)自体の意味やメリットがよく分からなかったのが非常に参考になった。また、本学に戻って実際に測定を行えたのが非常に有意義であった。また、本研修会の内容とは別の案件に関してでも、実際にサンプルを持参して測定実演を行っていただき、測定データにおける議論ができたのが非常に参考になった。

(4) この研修会に参加する事で、どのように機器共用・外部連携等が進むかを教えてください。

これまでお断りしていたサンプルのうちのいくつかは、『この知識があれば測定できたなあ』と思えるものがあつた。今後の測定相談で受け入れられそうなものが少しでも増えたことが挙げられる。また、本学では対応が無理だとしても、本研修会に参加された方へ相談・問い合わせができる人脈の繋がりもできたので、依頼先にも『本学では受け入れられないが、〇〇大学の者であれば対応できる可能性があるので仲介します』といった呼びかけが可能となったと考える。

(5) ご意見・ご感想・ご要望等ありましたら、ご自由にお書きください。

NMR 装置は、通常の『液体測定』のように学生自身でも測定・解析できる使い方もあれば、利用者が限定的な『固体測定』というものもある。特に、本学では『固体測定』の測定経験者もいなければ、ご指導いただける上司・先輩も不在であった。

本企画のように、限られた“ニッチな分野”の担当職員を対象にした技術支援・測定講習会

は非常にありがたく、また大元の主催側からの旅費支援も非常に助かっている。本学内の教員から本活動への理解が得られれば、本学での開催も視野に入れている。

大学連携研究設備ネットワーク事業 講習会 報告書（個人用）

参加講習会名：固体 NMR 講習会～オンサイトトレーニング～

日時：11月13日～14日

（1）研修会の満足度を教えてください。

大変満足

（2）研修会への参加動機を教えてください。

同機種を大学で保有しているが、メーカーのサポートが切れているために各種測定の設定方法を詳しく説明して貰える機会が殆どない。この会は Agilent 社のアプリケーション出身者が詳しく説明してくれる為、測定する上で困ったことやこれまで使用していなかった測定法を詳しく学べるために参加しました。

（3）研修会で得たものを教えてください。

今回の会では MQMS と WISE 等の二次元相関測定方について学べた。また自大学で測定して上手くいかなかった、MAS-J-HMQC 法についても原因が判明した。この測定では位相のパラメーターを設定する必要がある測定法であるが、ソフトウェアの初期設定では、パラメーターが設定されていないバグがあるために起こっていた。この測定方以外にも同様のバグがある測定法も教わる事が出来た。

（4）この研修会に参加する事で、どのように機器共用・外部連携等が進むかを教えてください。

これまで測定で使用していた方法以外に場合によっては高感度で同様の結果が得られる測定方法を習得したことで、測定時間の短縮に繋がる。これによりさらに多くの測定依頼を受けることが可能になると考えている。

（5）ご意見・ご感想・ご要望等ありましたら、ご自由にお書きください。

今回の様にメーカーのサポートが終了している機器について学ぶ機会があることは非常に有り難いと思う。NMR は安い装置ではないため、メーカーがサポートを打ち切ったとしてもなるべく活用出来る用にこれからも研鑽していきたいと思う。