



スペクトル・フィッティングでNMRスペクトル 解析の幅を広げよう

NMR-Webinar 2016.5.25-26

ブルカー・バイオスピン株式会社 アプリケーション部
木村英昭
畑中 稔

背景

NMR測定は興味の対象となるサンプル内に含まれる分子の構造や運動状態を調べ、サンプルの物性との関連を見い出すことに大きな威力を発揮します。単純にスペクトルを比較しサンプルの違いや変化を調べることにも十分意義はありますが、スペクトル解析を行うことでより多くの情報を得ることができます。

目的

目的の情報を得るための測定方法の原理の説明から、得られたスペクトルのフィッティングによる解析方法、その解釈についてお話しいたします。

1. スペクトル解析の有用性
2. スペクトル解析ソフトウェア
3. Solids Lineshape Analysis (Solaプログラム)について
4. Gauss/Lorentzスペクトルの解析
5. 四極子核スペクトルの解析
6. CSA (Chemical Shift Anisotropy) の解析

1. スペクトル解析の有用性



NMR測定で得られる情報

- ・分子構造
- ・分子運動

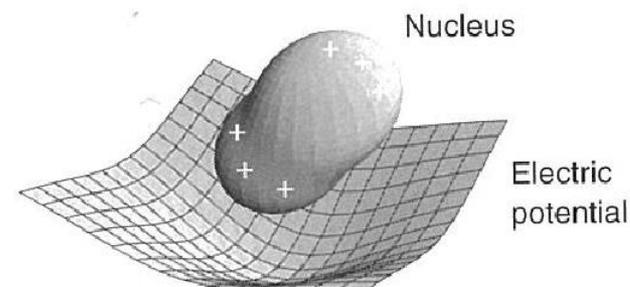


スペクトルの線形、強度に間接的に含まれている



スペクトル解析を行うと多くの情報が得られる

- Gauss/Lorentz解析 (重なったピークの分離)
 - ・官能基の種類判別
 - ・定量解析 (ピーク強度 = 原子数)
- 四極子核の解析 (1Dスペクトル、MQMAS)
 - ・核四極子結合定数
 - ・非対称定数
- CSA解析
 - ・Shielding tensor
 - ・非対称定数



Spin Dynamics, M. Levitt



・正確な物理量を得るためには、①適切な実験の選択が重要
②適切なスペクトル解析が重要

2. スペクトル解析ソフトウェア



スペクトル解析ソフトウェアの例

1. DMFIT: Massiotらが開発
(<http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/>)
2. SIMPSON: Nielsenらが開発
(<http://nmr.au.dk/software/simpson/>)
3. Solids Lineshape analysis (Solaプログラム): TopSpinに搭載

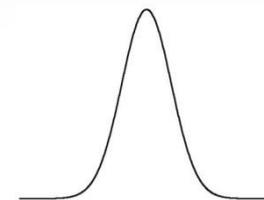
3. Solids Lineshape Analysis (solaプログラム)について



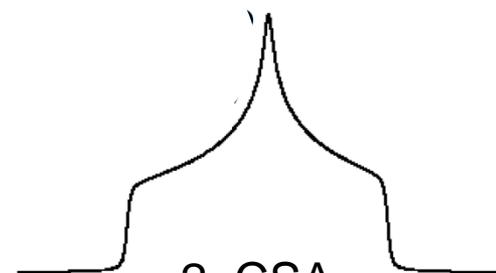
■ TopSpinに標準搭載された固体NMRスペクトルの解析用プログラム

スペクトル & フィッティングModel

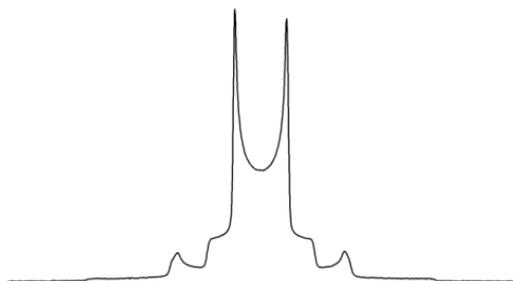
1. Gauss/Lorentz: **Gauss/Lorentz**
2. CSA (Chemical Shift Anisotropy): **CSA**
3. All Quadrupolar Transition: **Quad all**
4. Quadrupolar central transition: **Quad central**
5. CSAとQuadrupolar interaction: **Quad & CSA**



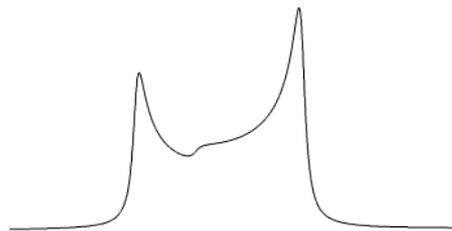
1. Gauss/Lorentz



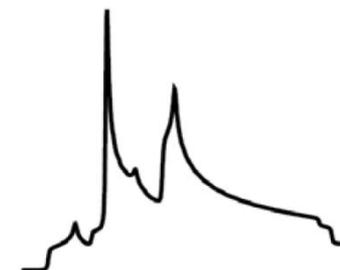
2. CSA



3. Quad all



4. Quad central



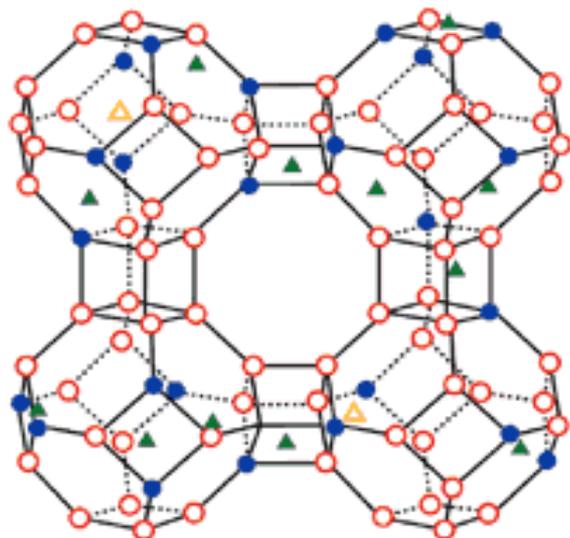
5. Quad & CSA

4. Gauss/Lorentzスペクトル解析

Gauss/Lorentzスペクトル解析の例

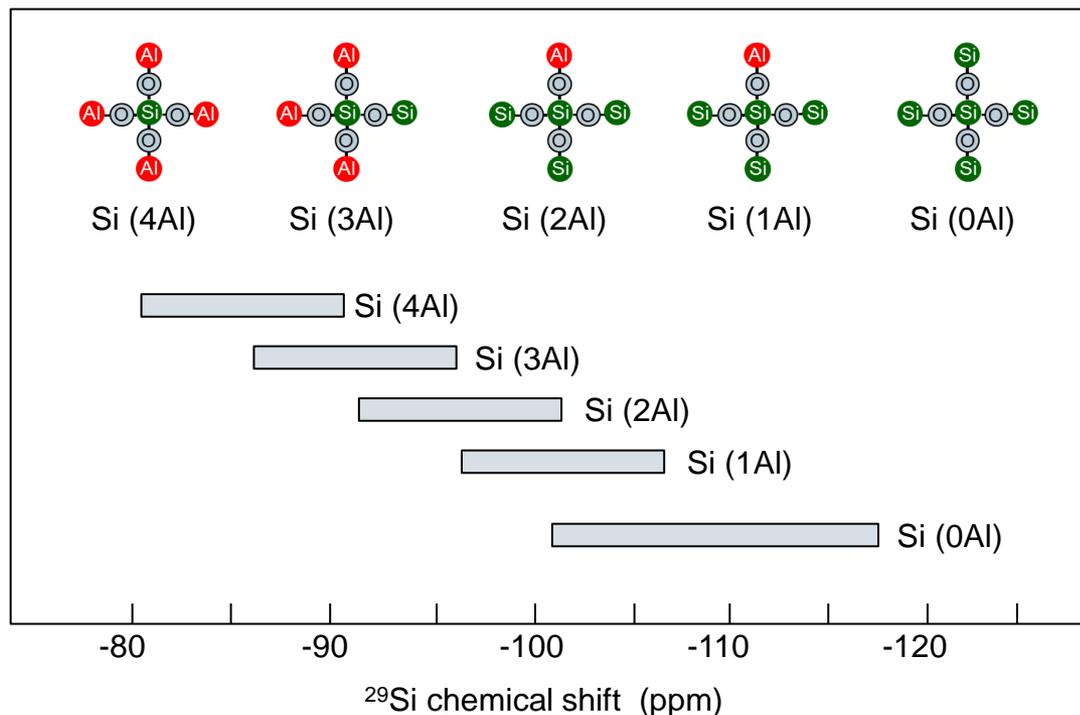


ゼオライトのFrameworkを²⁹Si-スペクトル解析から求める



●アルミニウム ○ケイ素

ゼオライトの構造

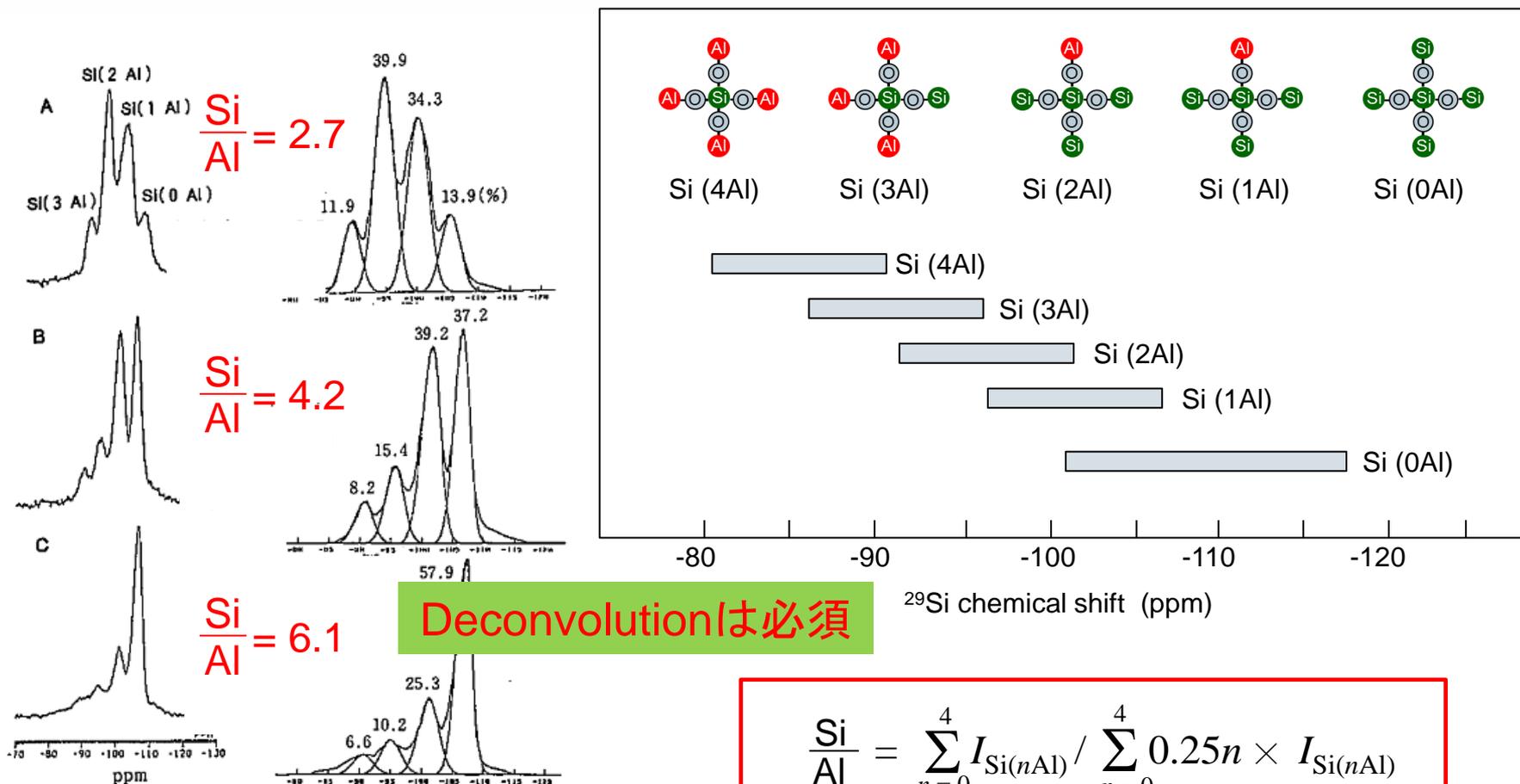


$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25n \times I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

Gauss/Lorentzスペクトル解析の例

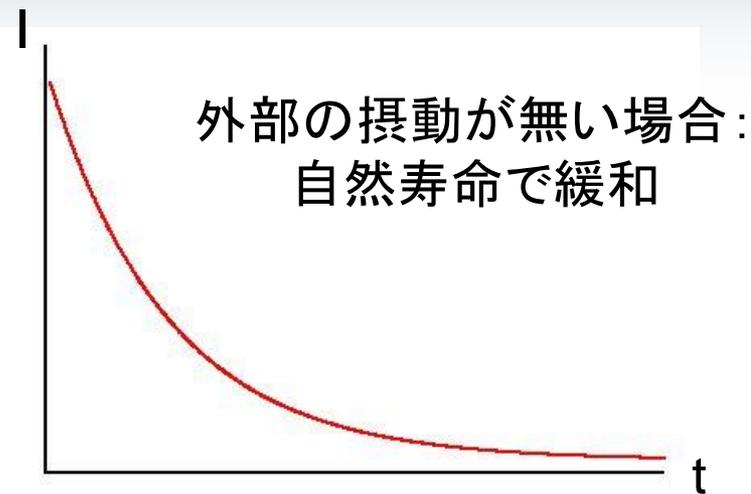
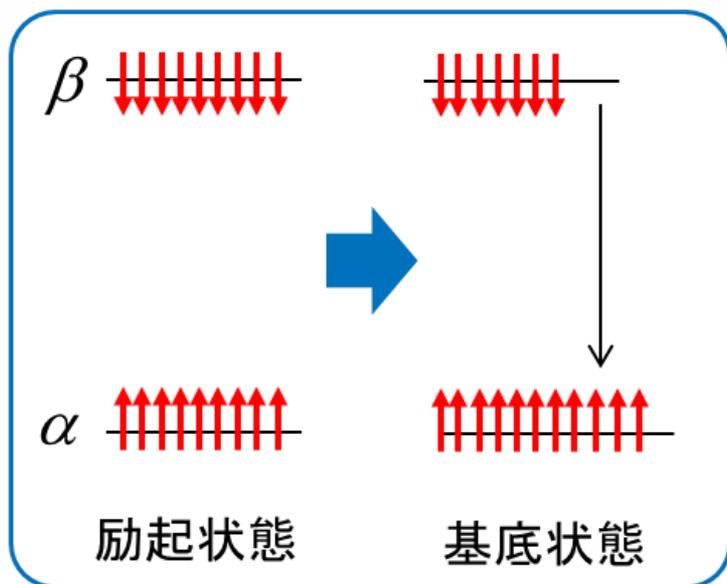


ゼオライトのFrameworkを²⁹Si-スペクトル解析から求める

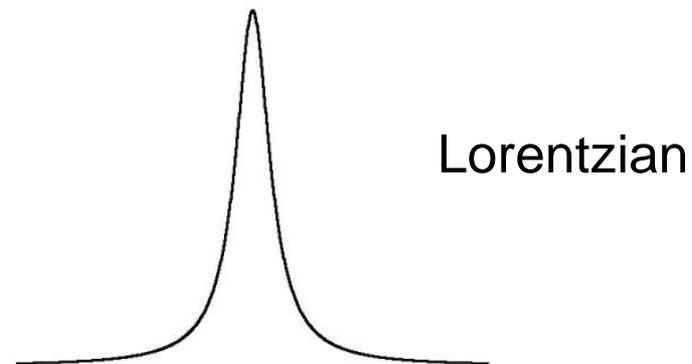


参考文献: チャートでみる材料の固体NMR 林繁信、中田真一

理想的なスペクトル線形

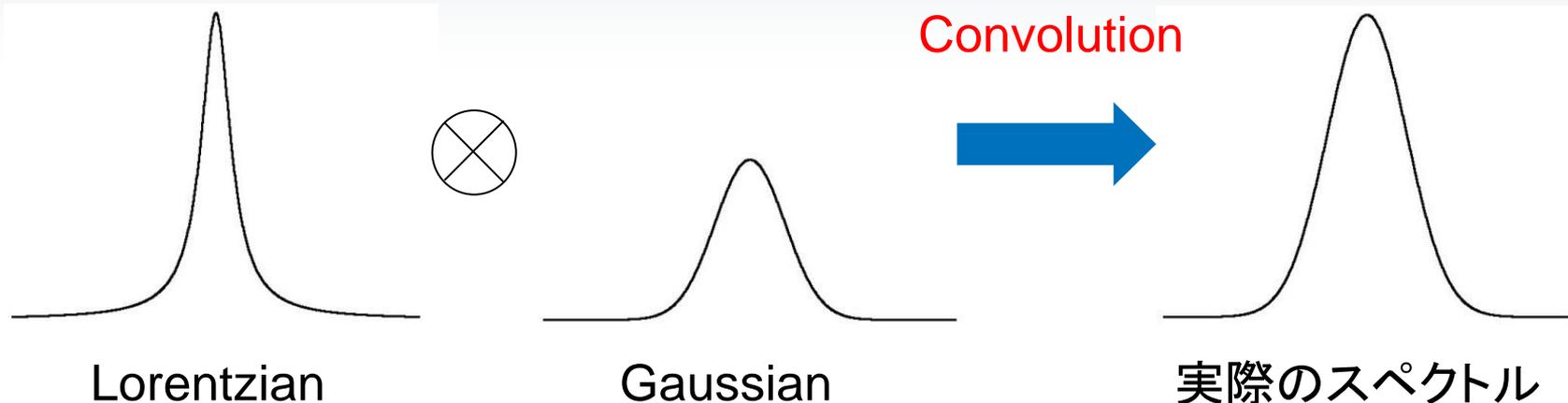


FT



実際のスペクトル

- Convolution原理 -



線幅に影響を与える因子

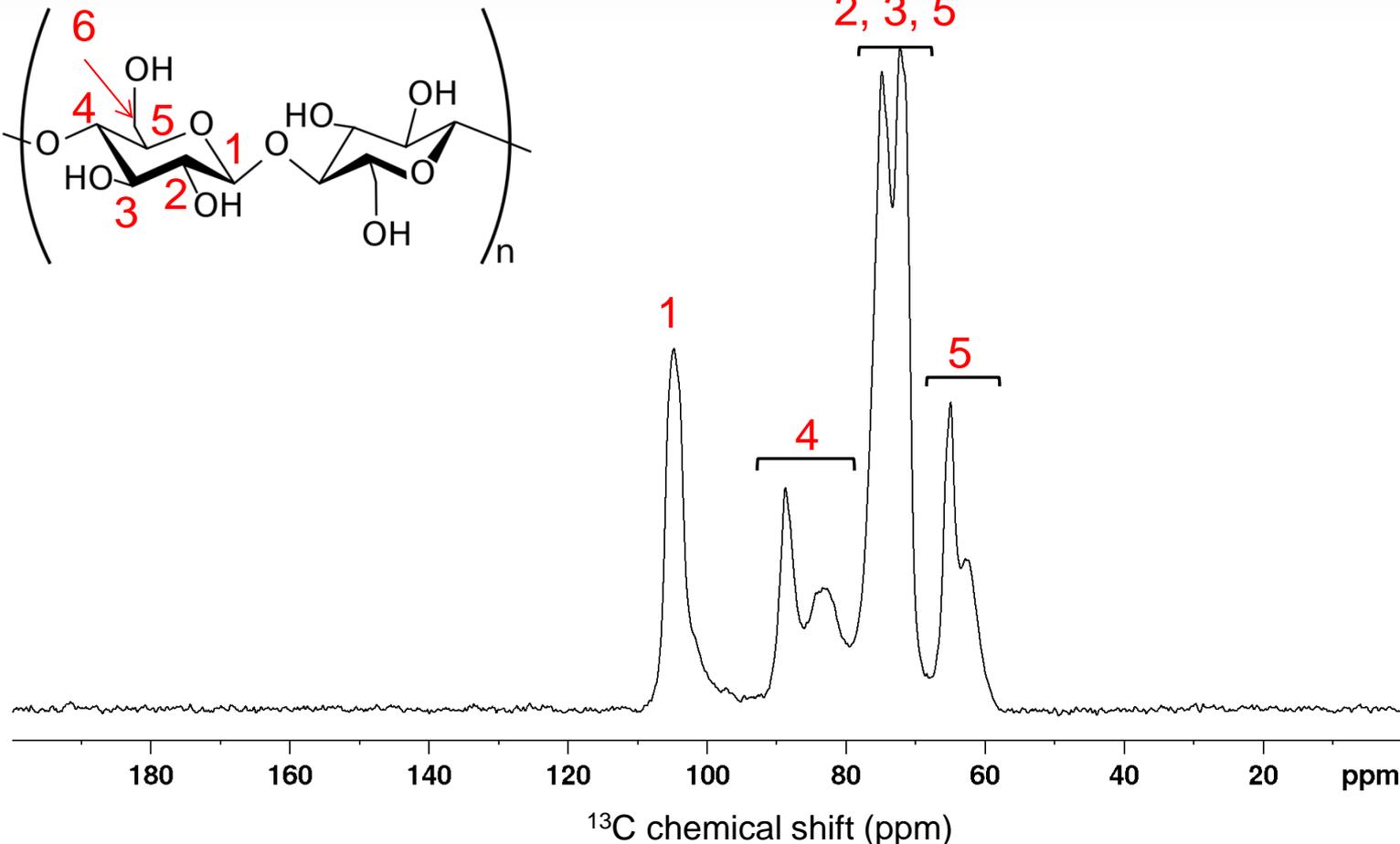
- ① 熱ゆらぎ
- ② 装置分解能等

Convolution (畳み込み積分)の式

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\nu')L(\nu - \nu')d\nu'$$

 Deconvolution

セルロースの ^{13}C -CPMASスペクトル

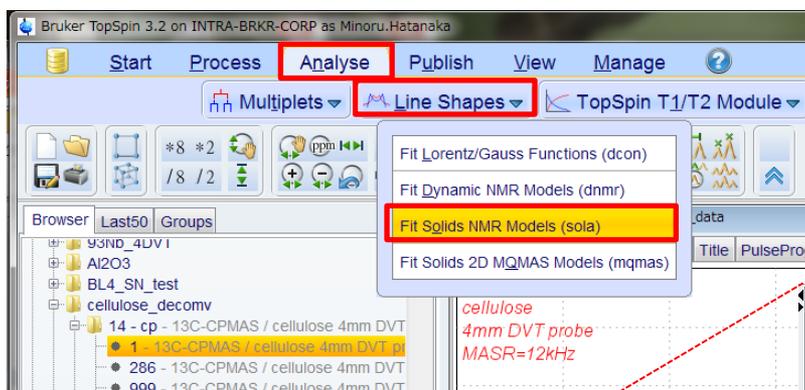


Solids Lineshape Analysisの立ち上げ

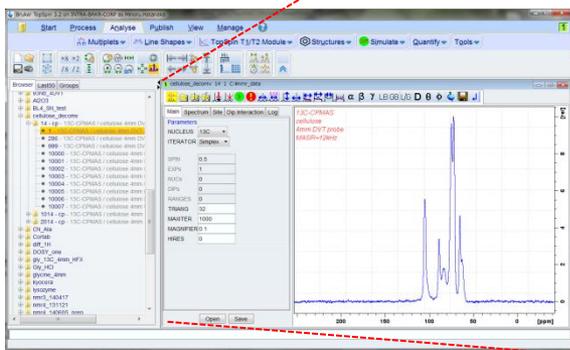
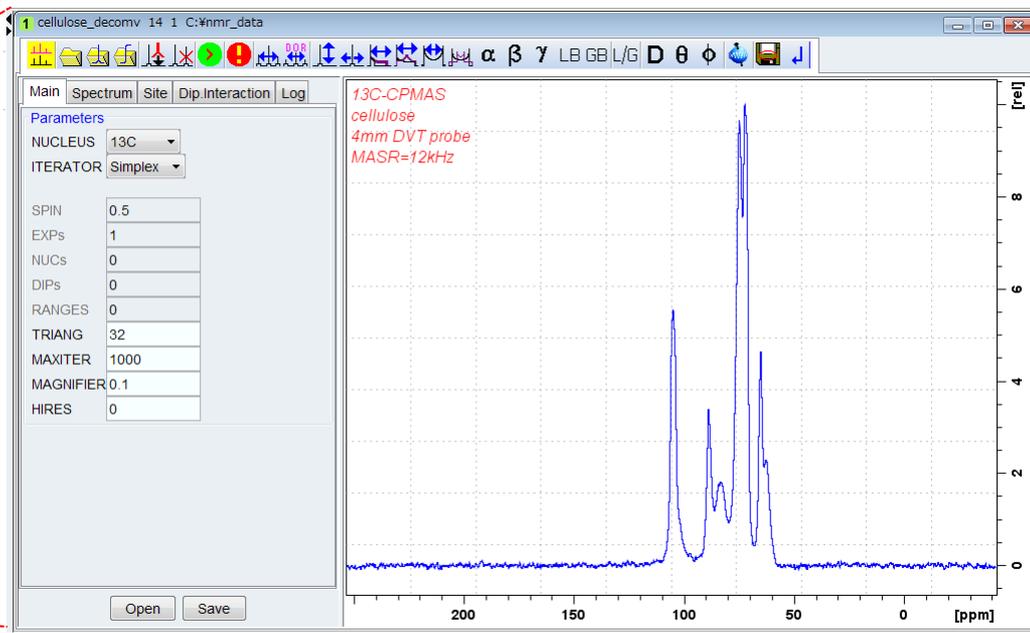


① スペクトルの表示

② Analyse → Line Shapes → Fit Solids NMR Models (sola)



③ Solids Lineshape Analysisの初期windowが開きます



Solids Lineshape Analysisのウィンドウ



パラメーター調整ボタン

①

②

③

④

⑤

Iteration Status

Cycle	100	Best overlap(%)	57.49
-------	-----	-----------------	-------

Iteration Log

--- NEW ITERATION ---

Iteration started at 4/11/16 2:43:11 PM

SPECTRUM

Name	cellulose_decomv
ExpNo	14
ProcNo	1
User	
Dir	C:

FIT CONDITION FLAGS

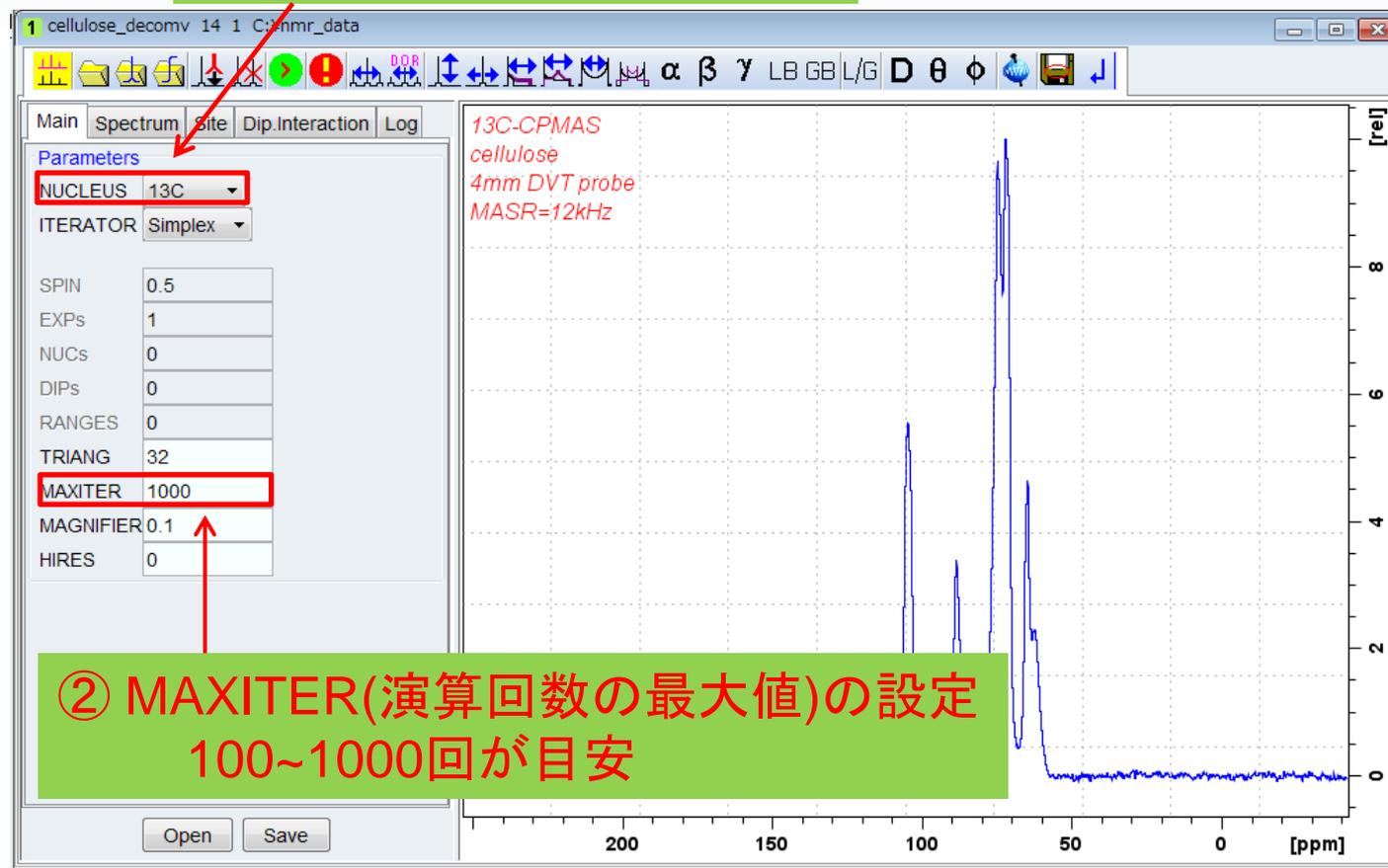
All	false
DOR	false
Sync	false

SPECTRAL PARAMETERS

MASR	12000.0
DORR	0.0
Angle	54.7
AngleInt	90.0

Save Clear

① 核種は測定から自動設定



Spectrum



① Modelの選択

② MAS回転周波数の設定

③ フィッティング領域の設定

Model

- Gauss/Lorentz
- Gauss/Lorentz
- CSA
- QUAD central
- QUAD all
- QUAD & CSA

Parameters

MASR 12000.0 Hz

AngleInt 90.0 degree

Side bands 3 0 - 30

DOR bands 0 0 - 10

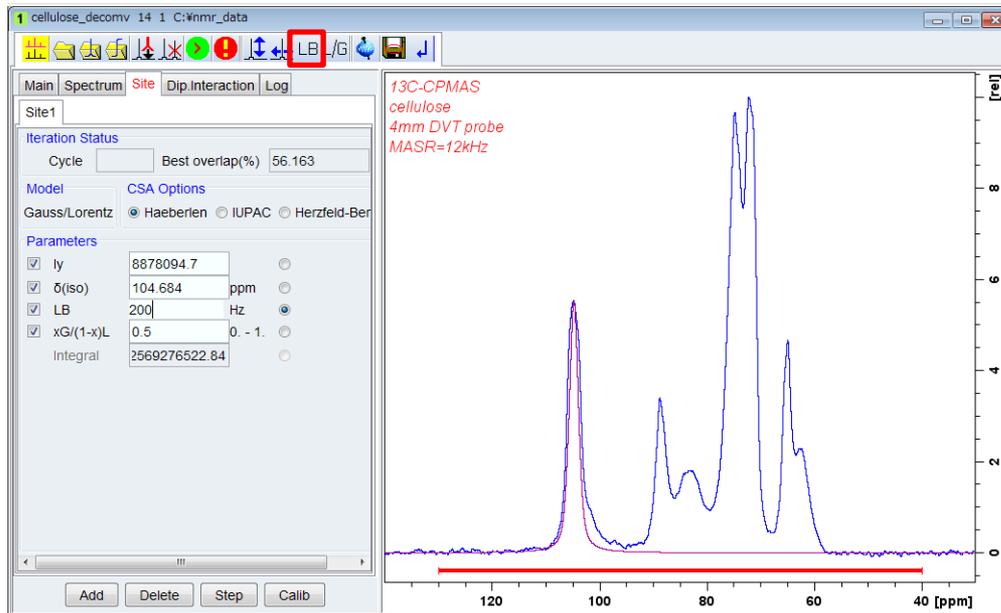
Edit Fit Ranges

Fit Ranges

No.	From	To
1	130 ppm	40 ppm

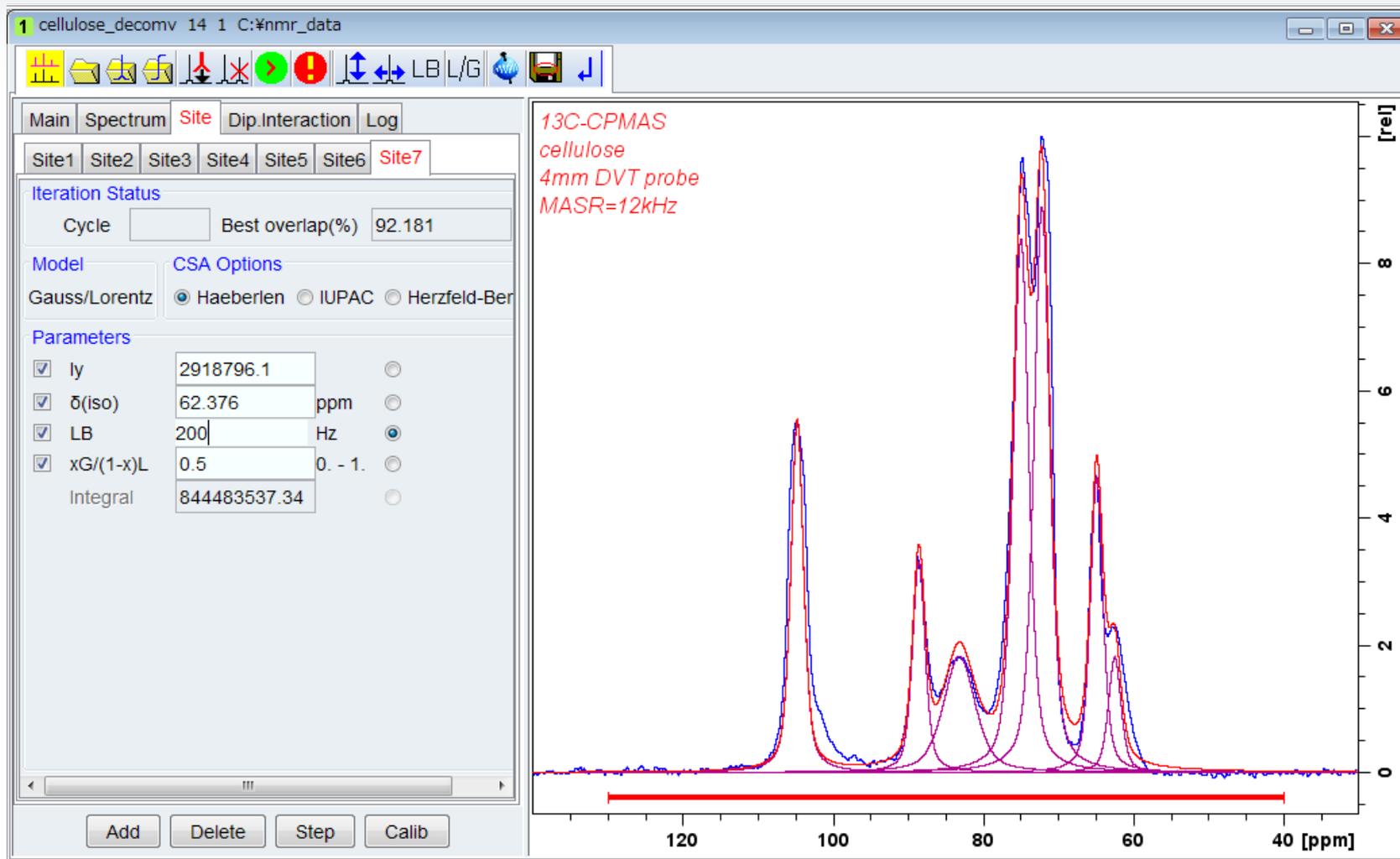
Buttons: Add, Delete, OK, Apply, Cancel

Spectrum [ppm]

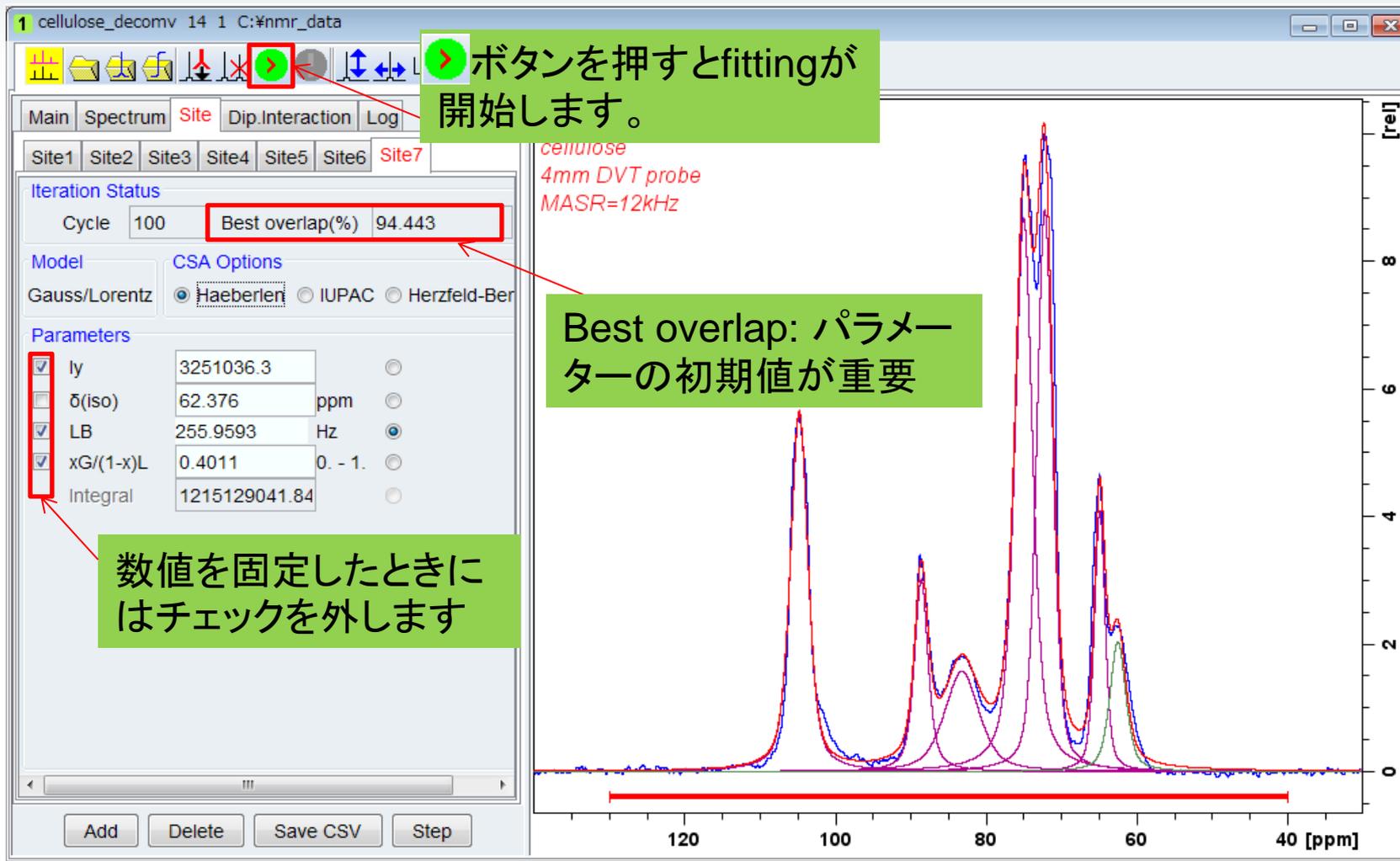


- ①  ボタンを押し、fittingを行うSite1を表示します。
- ②  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしてピーク的位置にSite1を持っていきます
- ③  ボタンを左クリックしたままマウスを上下に動かしSite1の強度を調整します
- ④  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしSite1の線幅を調整します。

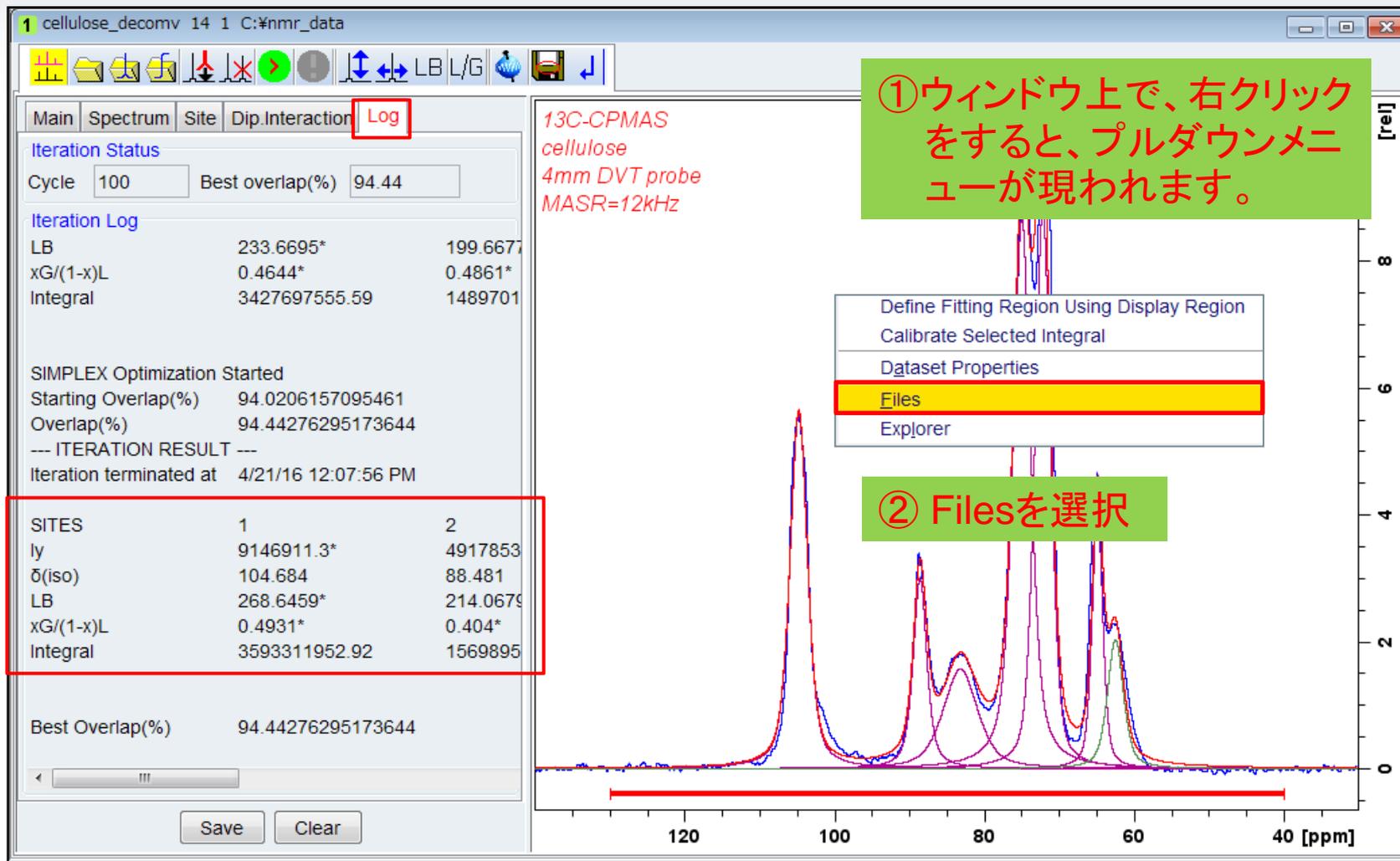
Siteでのピークの追加



Curve fitting



Logの表示



Logの表示



1 cellulose_decomv 14 1 C:\n

Directory =
C:\nmr_data\cellulose_decomv\14\pdata\1

1i
1r
assocs
auditp.txt
fitlog.txt
fitparfine-decomv_cell
fitparfix-decomv_cell
intrng
outd
parm.txt
peaklist.xml
peakrng
peaks
proc
procs
result_fitparfine-decomv_cell
thumb.p
title

③ fitlog.txtを選択

① ウィンドウ上で、右クリック
をすると、プルダウンメ
ニューが現われます。

Define Fitting Region Using Display Region
Calibrate Selected Integral
Dataset Properties
Files
Explorer

② Filesを選択

④ Openを押す

Open Cancel

120 100 80 60 40 [ppm]

[rel]

8
6
4
2
0

Iteration Status	
Cycle	100
Best over	

Iteration Log	
LB	233.
xG/(1-x)L	0.46
Integral	342

SIMPLEX Optimization Start	
Starting Overlap(%)	94.0
Overlap(%)	94.4
--- ITERATION RESULT ---	
Iteration terminated at	4/21

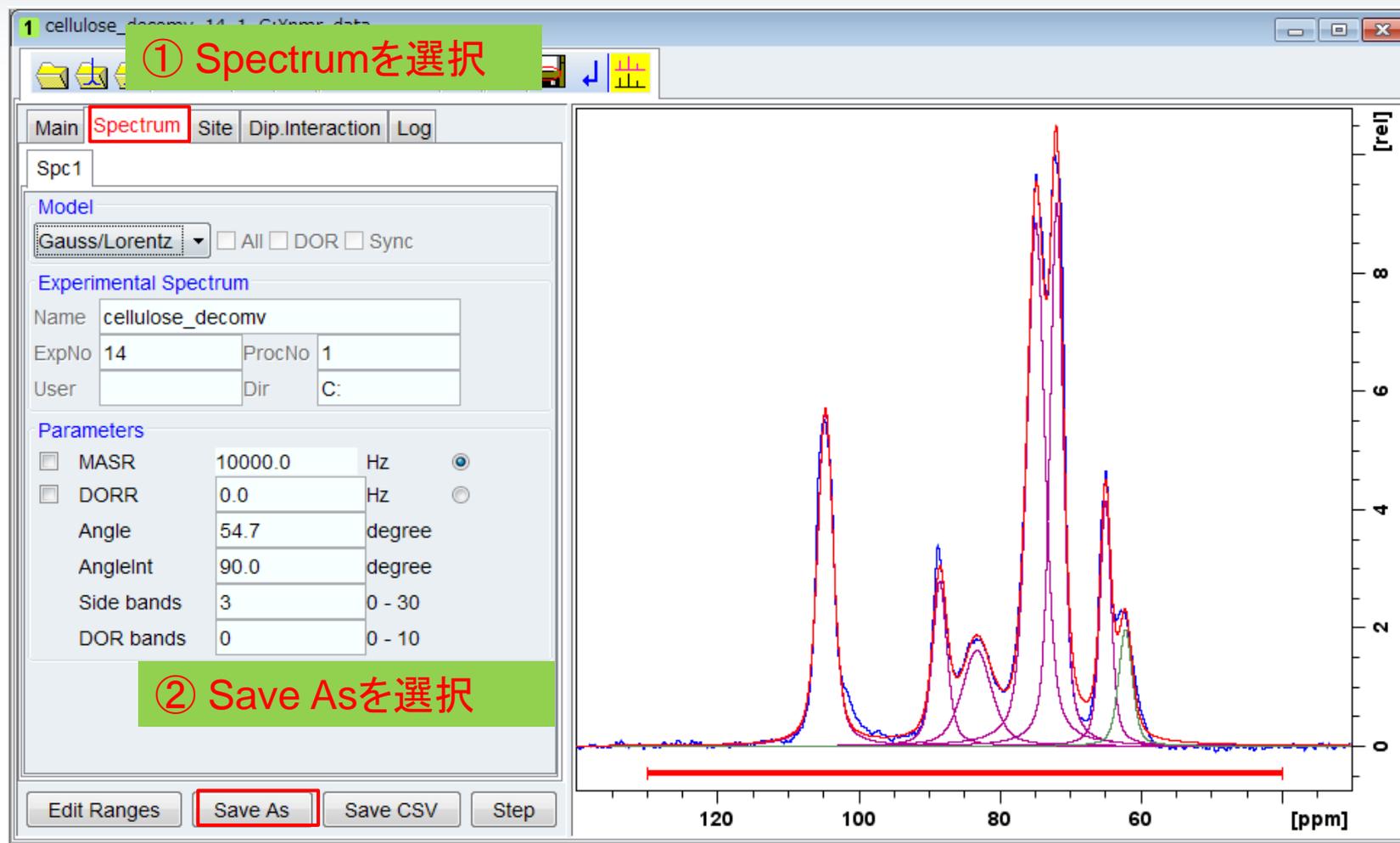
SITES	
ly	1
ly	9146
δ(iso)	104.
LB	268.
xG/(1-x)L	0.49
Integral	359

Best Overlap(%)	
	94.4

```
fitlog.txt
File Edit Search
19 Angle 54.7
20 AngleInt 90.0
21 Side bands 3
22 DOR bands 0
23 FIP (Fitting) = 130 F2P (Fitting) = 40
24
25 SITES 1 2 3 4 5 6 7
26 Iy 8791883.3* 5612293.3* 2779805.8* 15333451.4* 14321051.4* 6956219.5* 3155779.4*
27 delta(iso) 104.8 88.254 83.2 74.774 72.0 65.146 62.258
28 LB 250* 200* 500* 250* 200* 200* 200*
29 xG/(1-x)L 0.5* 0.5* 0.5* 0.5* 0.5* 0.5* 0.5*
30 Integral 3178376305.13 1624111942.71 2003141830.54 5542430614.17 4143864491.22 2012679000.5
31
32
33 SIMPLEX Optimization Started
34 Starting Overlap(%) 92.77680264318727
35 Overlap(%) 94.05024540706647
36 --- ITERATION RESULT ---
37 Iteration terminated at 4/11/16 3:10:31 PM
38
39 SITES 1 2 3 4 5 6 7
40 Iy 9230147.4* 5151047.3* 2529828.7* 13628047.1* 13880948.7* 6336649.3* 3785213.5*
41 delta(iso) 104.8 88.254 83.2 74.774 72.0 65.146 62.258
42 LB 275.4769* 206.9746* 516.0212* 291.0467* 225.5757* 148.3934* 259.1682*
43 xG/(1-x)L 0.4852* 0.4702* 0.4674* 0.4615* 0.5046* 0.5266* 0.5255*
44 Integral 3579874695.06 1544100099.65 1880311291.97 5913119507.13 4765154472.91 1476123115.0
45
46
47 Best Overlap(%) 94.05024540706647
48
```

フィッティングの情報が記載

Fitting curveの保存



Fitting curveの保存



③ 番号を入力しOKボタンで保存

The screenshot shows the Bruker software interface. The main window displays a spectrum with several peaks and their corresponding fitting curves. The x-axis is labeled [ppm] and ranges from 120 to 60. The y-axis is labeled [rel]. A green callout box with the text '③ 番号を入力しOKボタンで保存' (Enter number and click OK button to save) points to a 'Save Spectrum' dialog box. The dialog box has a title bar 'Save Spectrum' and a close button. The main text says 'Please specify destination'. Below this, there is a text input field containing 'PROCNO 999'. At the bottom of the dialog box, there are two buttons: 'OK' and 'Cancel'. The 'OK' button is highlighted with a red box. The background window shows the 'Spectrum' tab selected, with various parameters and controls visible on the left side.

cellulose_decomv 14 1 C:\nmr_data

Main Spectrum Site Dip Interaction Log

Spc1

Model
Gauss/Lorentz All DOR Sync

Experimental Spectrum
Name cellulose_decomv
ExpNo 14 ProcNo 1
User Dir C:

Parameters
 MASR 10000.0 Hz
 DORR 0.0 Hz
Angle 54.7 degree
AngleInt 90.0 degree
Side bands 3 0 - 30
DOR bands 0 0 - 10

Edit Ranges Save As Save CSV Step

120 100 80 60 [ppm]

[rel]

ピーク強度の規格化



① 規格化したいピークサイトを選択

Site1 Site2 Site3 Site4 Site5 Site6 Site7

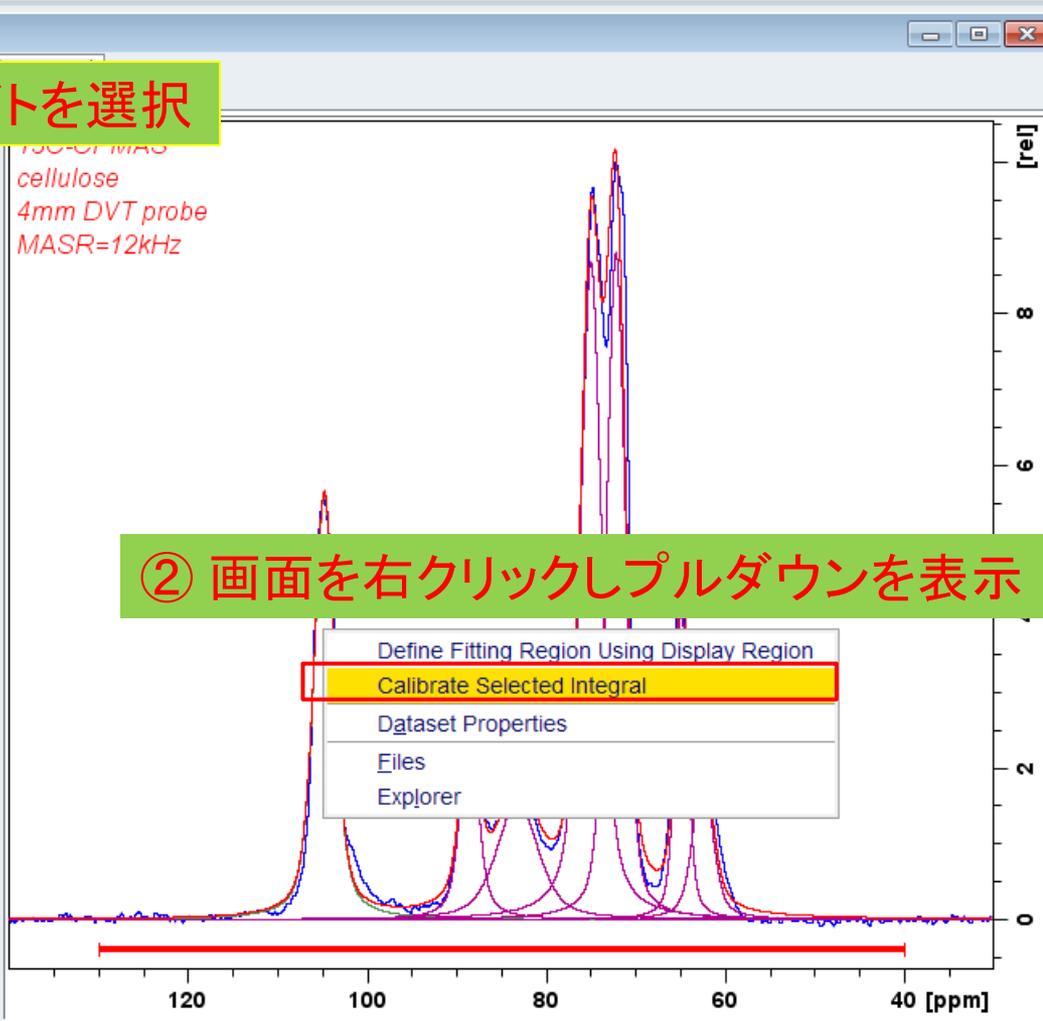
Iteration Status
Cycle 100 Best overlap(%) 94.443

Model CSA Options
Gauss/Lorentz Haeberlen IUPAC Herzfeld-Ber

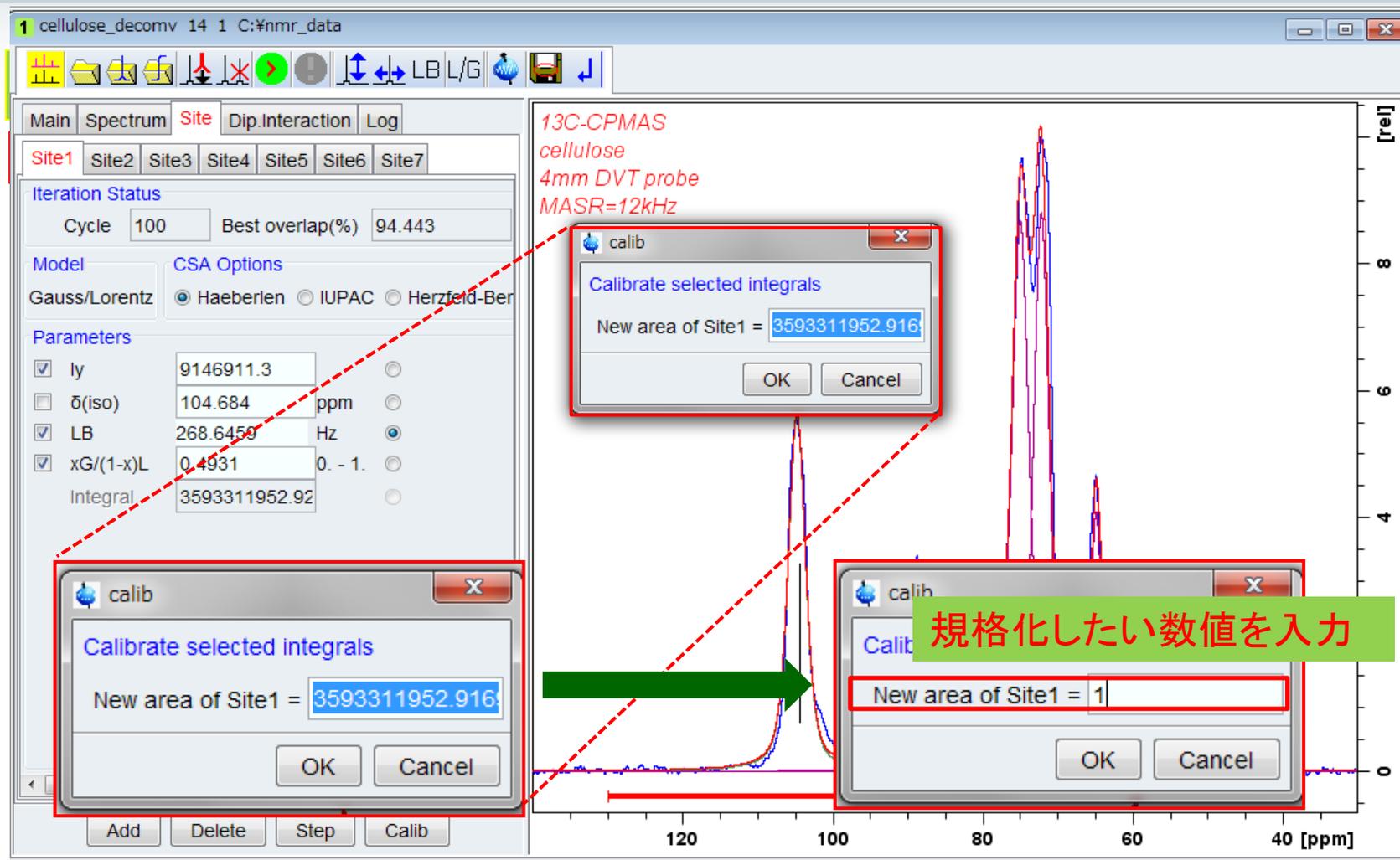
Parameters

<input checked="" type="checkbox"/> ly	9146911.3	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> δ (iso)	104.684	ppm <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> LB	268.6459	Hz <input checked="" type="radio"/>
<input checked="" type="checkbox"/> xG/(1-x)L	0.4931	0. - 1. <input type="radio"/>
Integral	3593311952.92	<input type="radio"/>

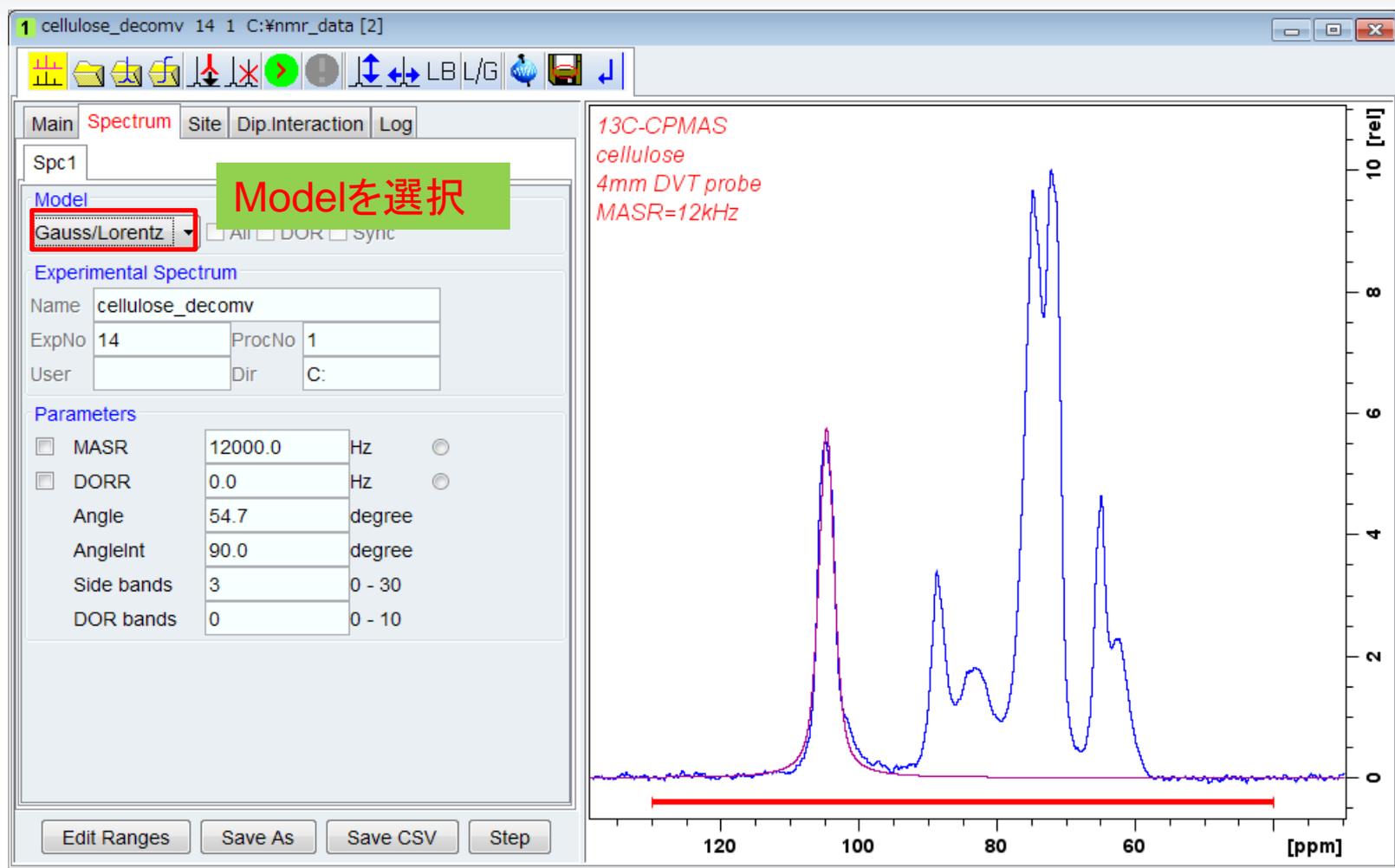
Add Delete Step Calib



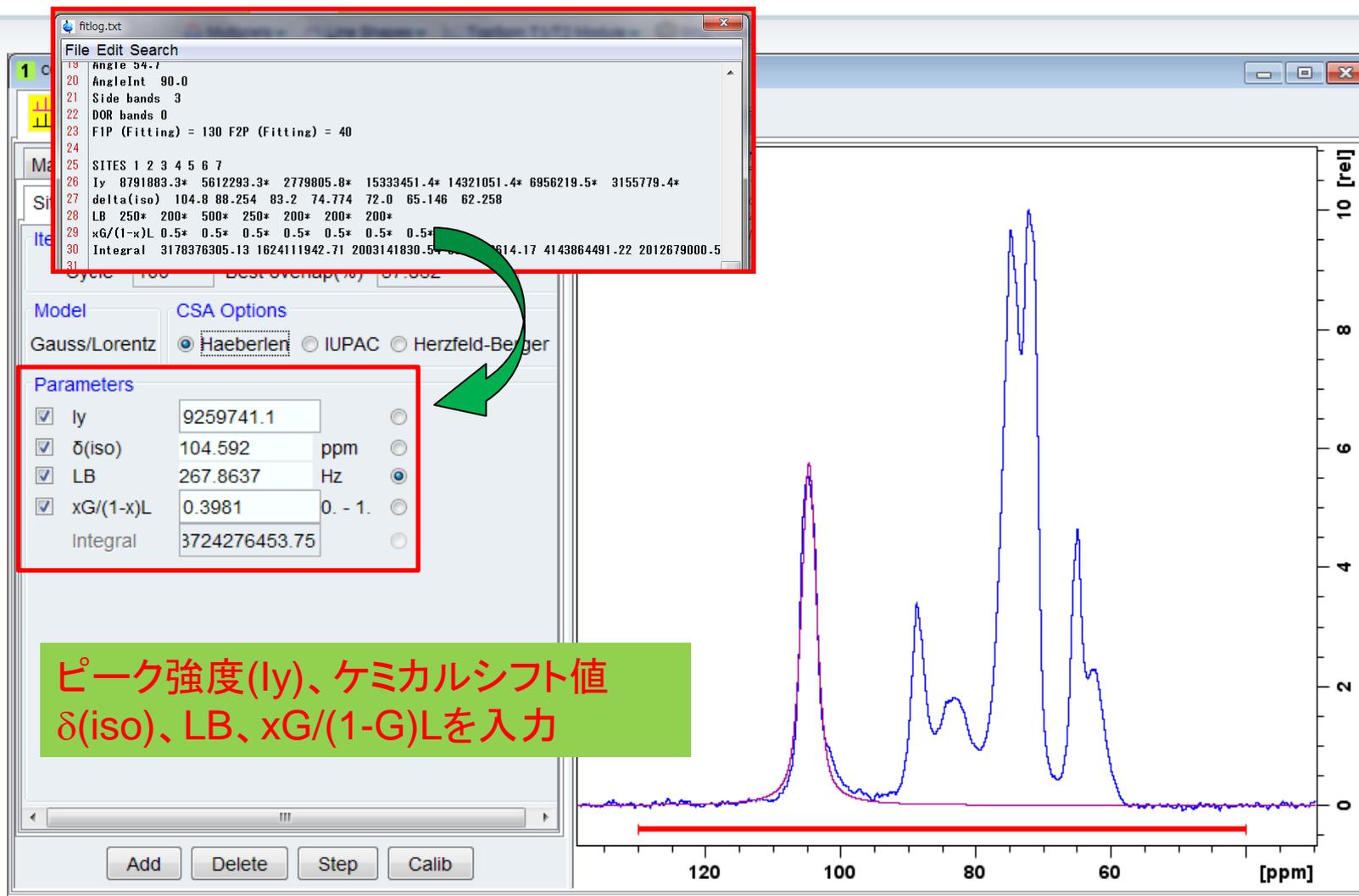
ピーク強度の規格化



Fitting ピークの作成



Fitting ピークの作成

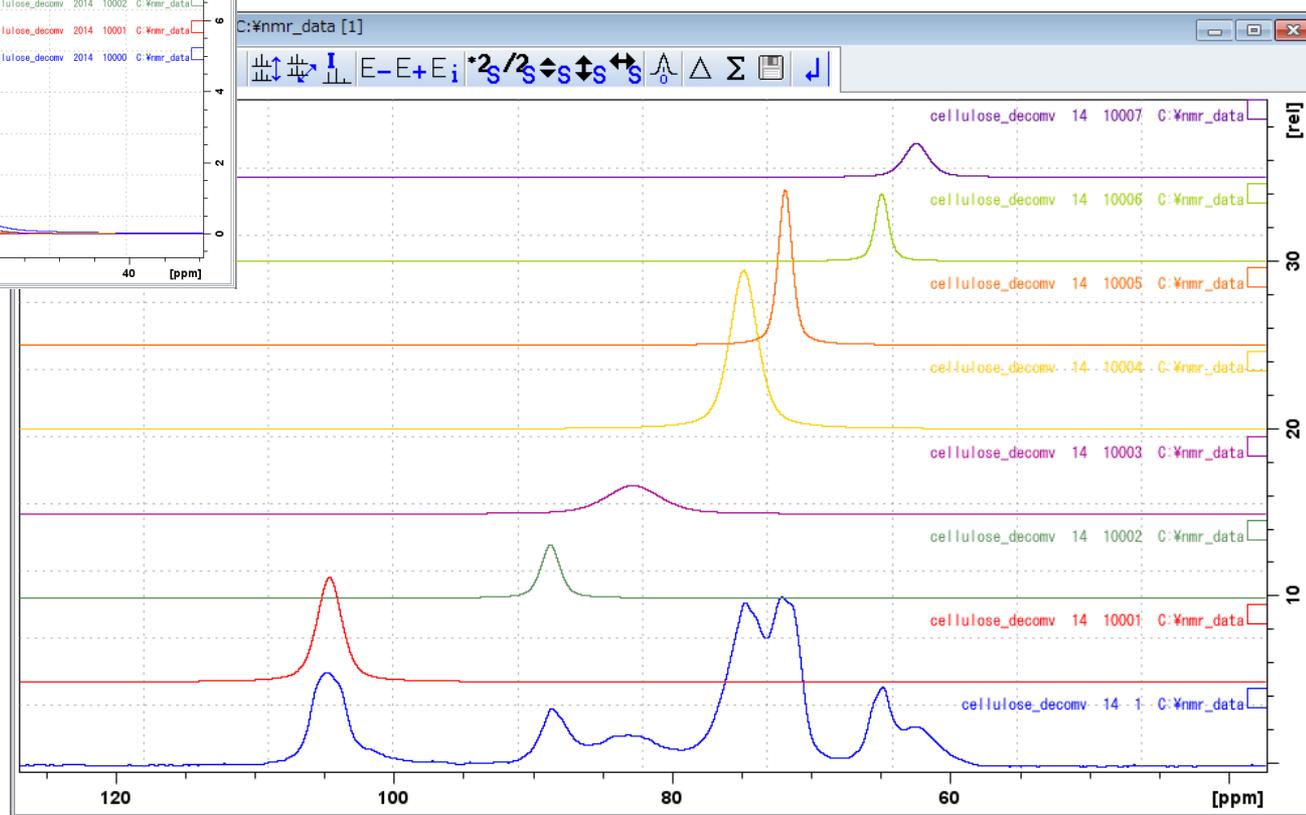
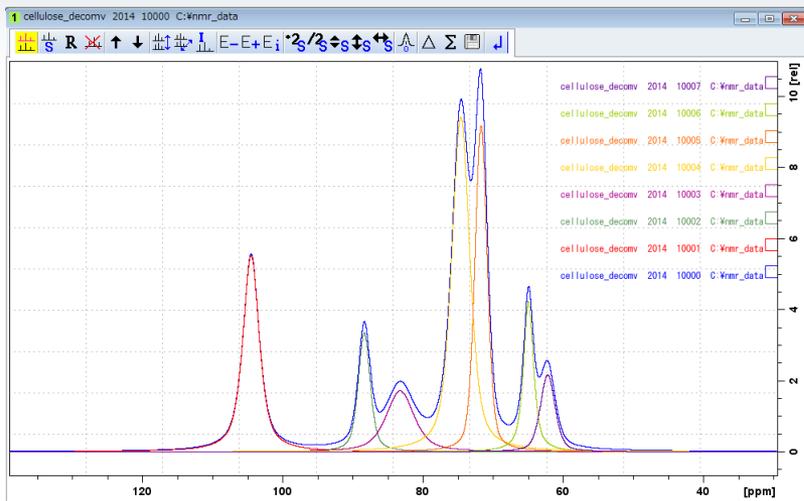


ピーク強度(ly)、ケミカルシフト値
 $\delta(\text{iso})$ 、LB、 $xG/(1-G)L$ を入力

ピーク分離した結果の表示



■ Gauss/Lorentz解析は溶液NMRスペクトルでも使用できます。



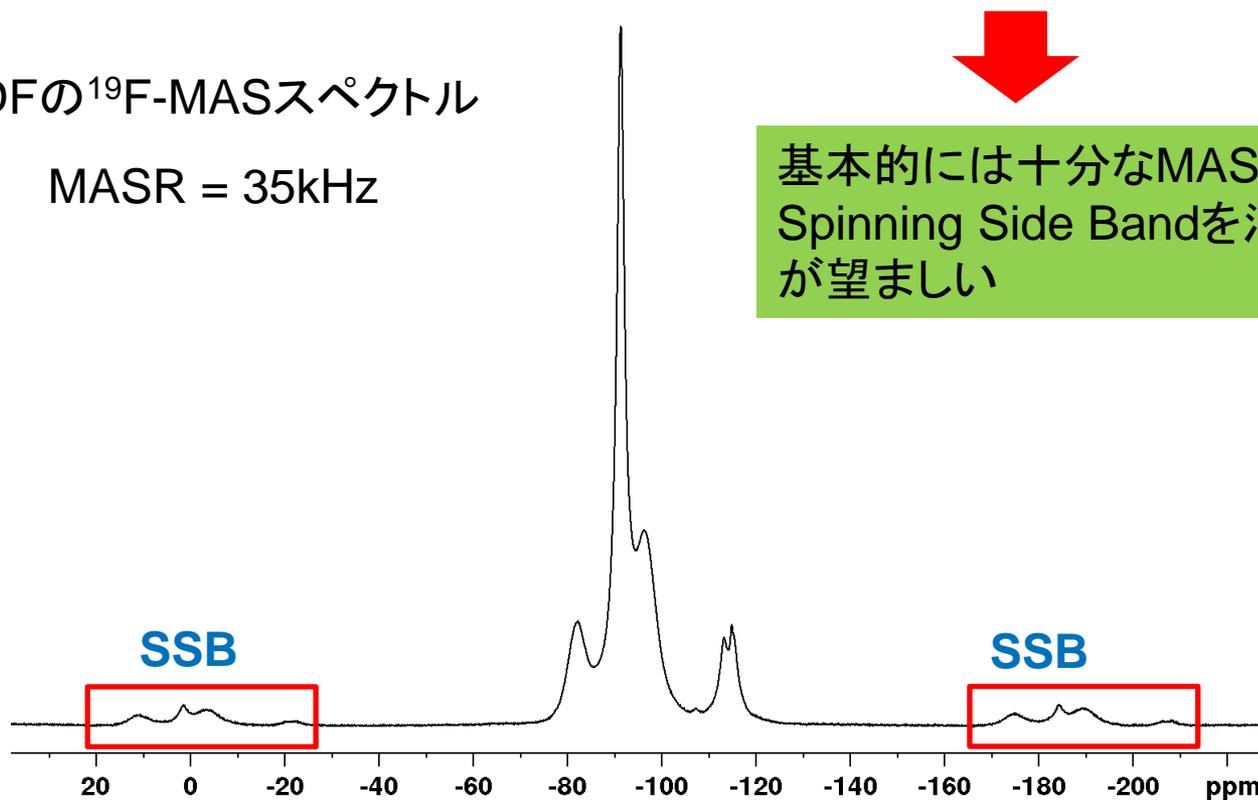
定量解析を行う時の注意点



- 積分強度をとるときにはSpinning side bandの面積も含めなければなりません。
- MASでSSBが十分取り除けないCSAが大きい ^{19}F などは要注意

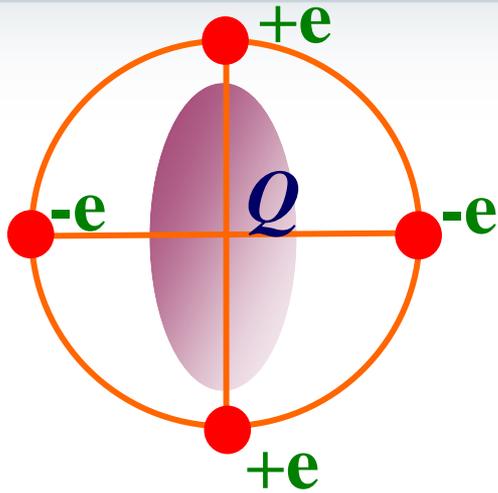
PVDFの ^{19}F -MASスペクトル

MASR = 35kHz



5. 四極子核スペクトルの解析

5-1. 四極子核について:核四極子相互作用



核四極子相互作用: H_Q
 四極子核モーメントと核周辺の電場勾配 (EFG tensor: V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}) がつくる相互作用



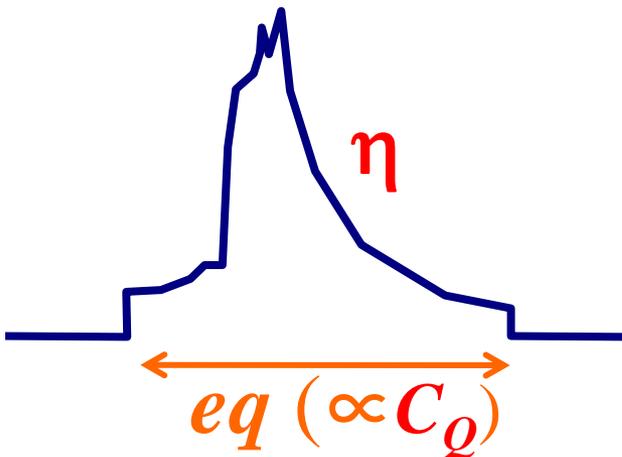
$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)/2]$$

$C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar}$: 核四極子結合定数

$\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$: 非対称パラメーター



スペクトル測定、解析は特有



C_Q : 核四極子結合定数

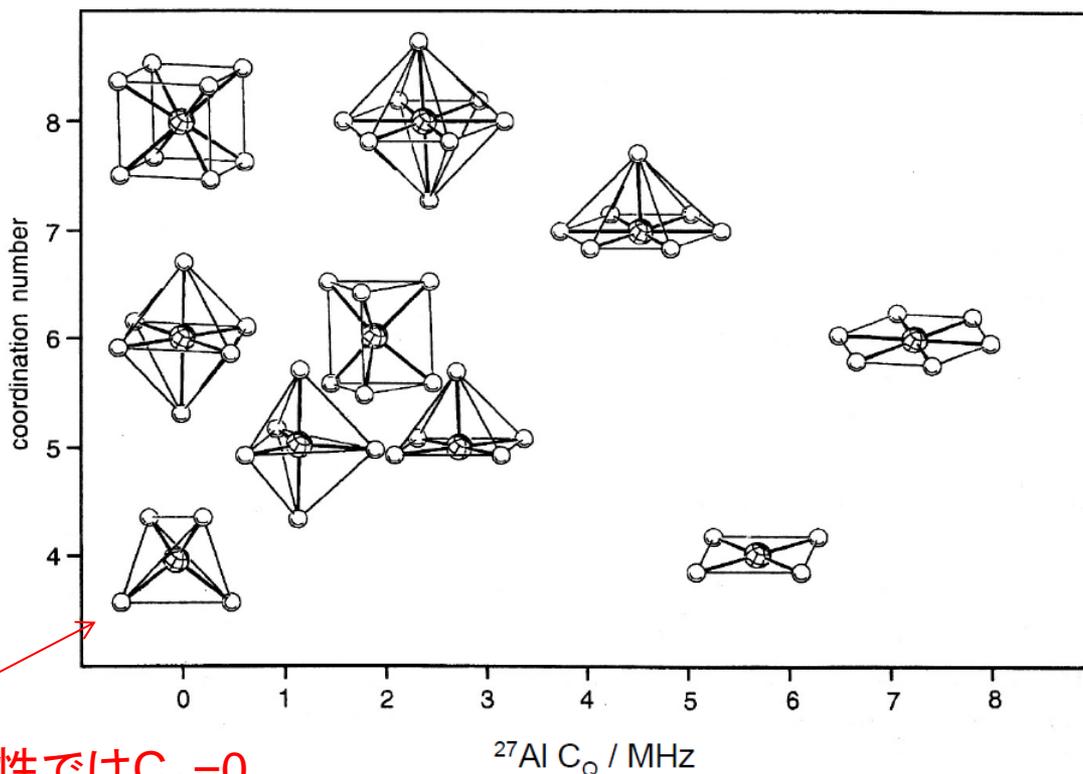


$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar} = \frac{e Q V_{zz}}{\hbar}$$

四極子モーメント(一定)

- 核四極子結合定数の大きさは四極子核周りに配位する原子の立体的な対称性を反映しています。

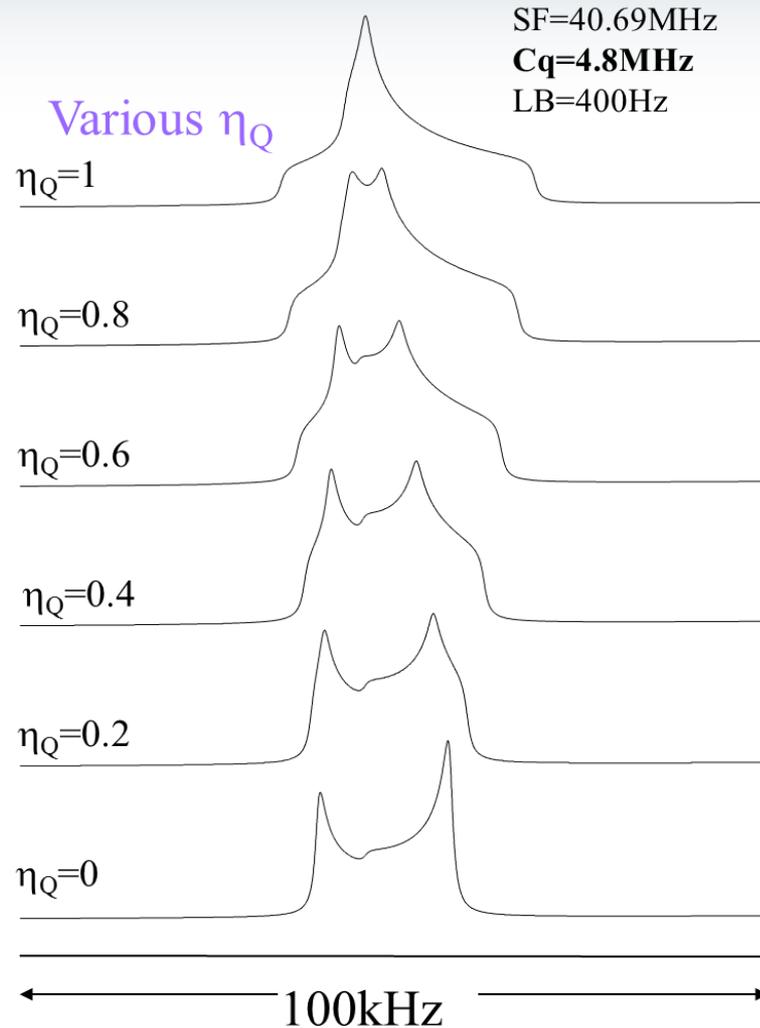
After Kentgens et al.,
Geoderma **80**, 271 (1997)



高い対称性では $C_Q=0$

対称性が下がるにつれ
 C_Q 増大

η : 非对称定数



非对称定数

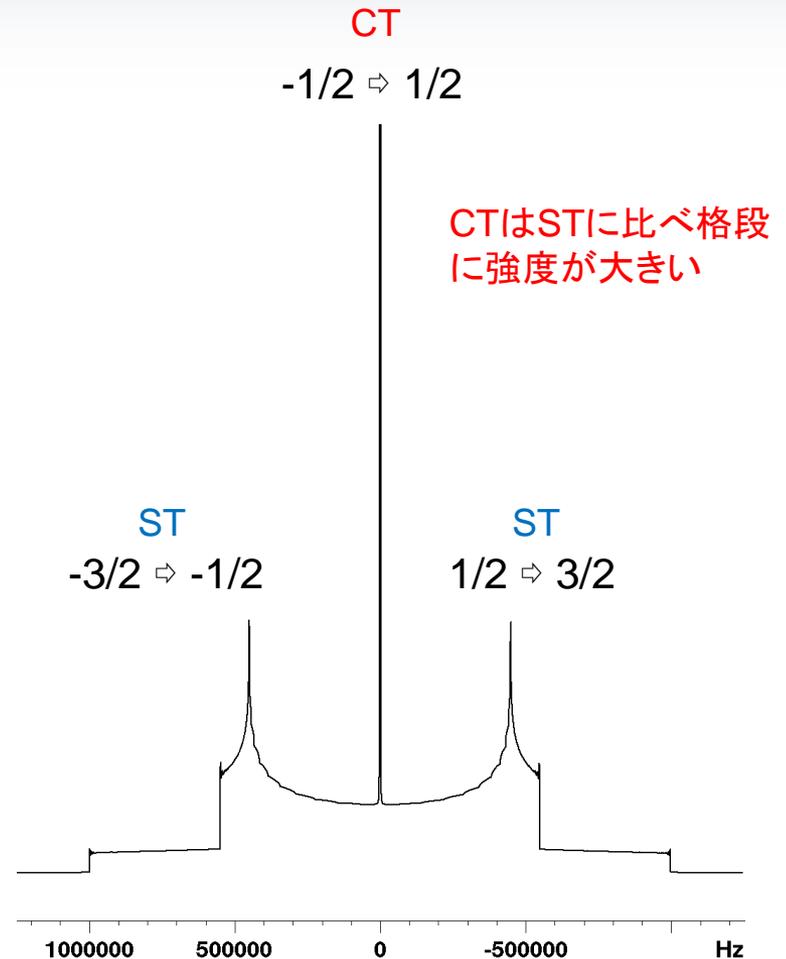
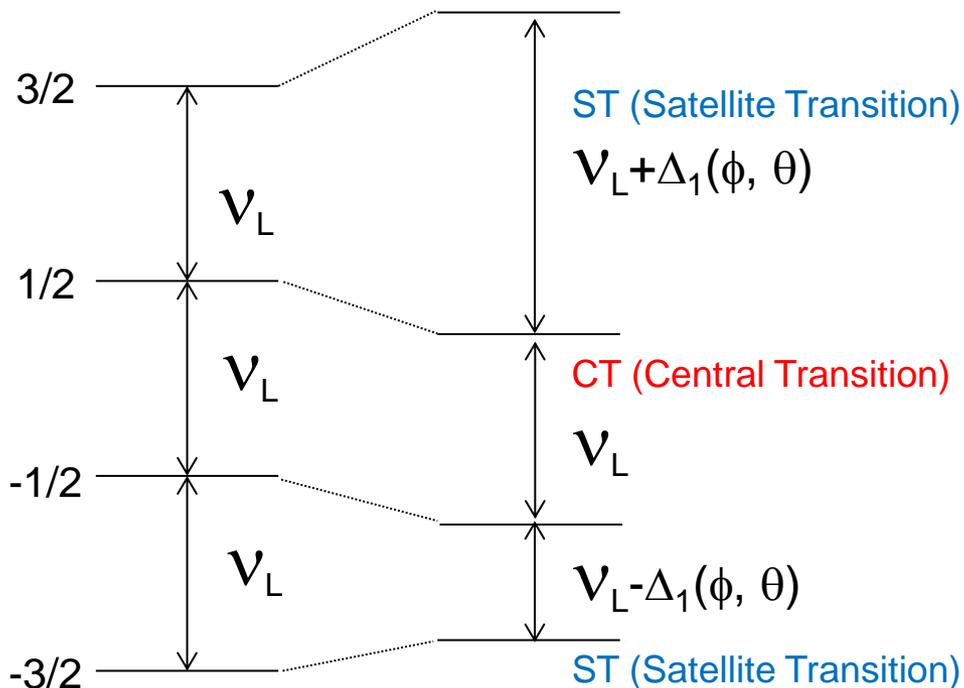
$$\eta = \frac{(V_{yy} - V_{xx})}{V_{zz}}$$

四極子核のスペクトルの特徴



$I = 3/2$ の時

1次の核四極子相互作用



四極子核のスペクトル解析



四極子核のスペクトル解析方法はスペクトルに応じて3つの選択肢があります。

1. CentralとSatellite transitionを全てフィッティング → Quad All

^2H スペクトルは線幅が比較的狭いため測定・解析が可能

※他の核種では十分に広い帯域を励起したスペクトルを測定する実験が困難

2. Central transitionのみをフィッティング → Quad Central

・MAS条件下で、central transition ($1/2 \rightarrow -1/2$) に着目

3. 1Dスペクトルの線形が複雑な時 → MQMAS + Quad Central

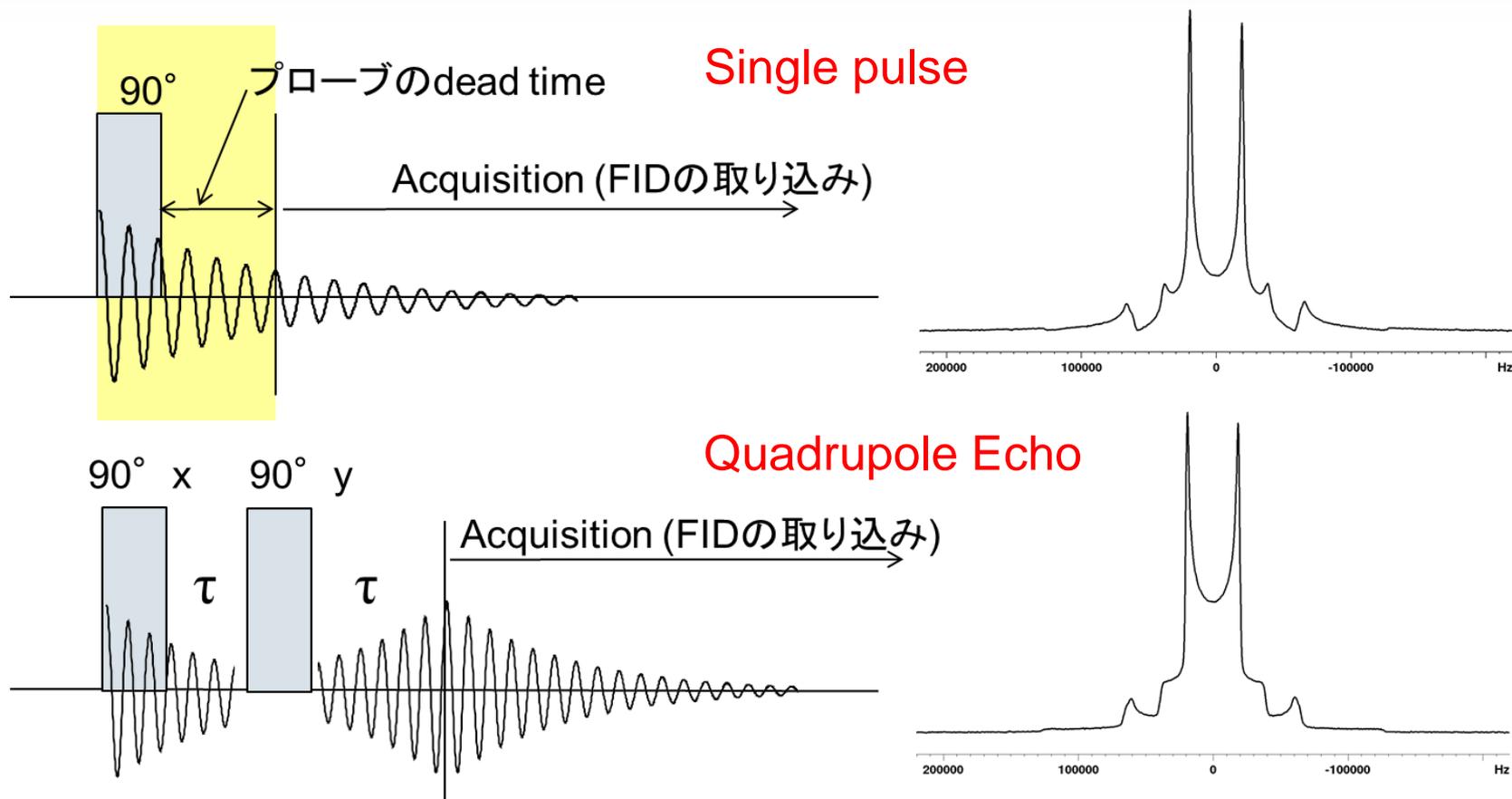
or mqmasプログラム
TopSpin3以降

5-1. Quad allによるスペクトル解析

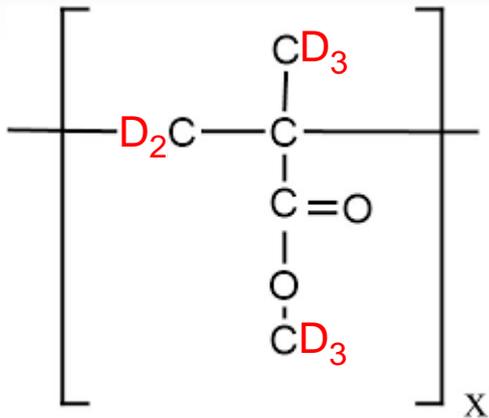
Quadrupole Echoによる測定



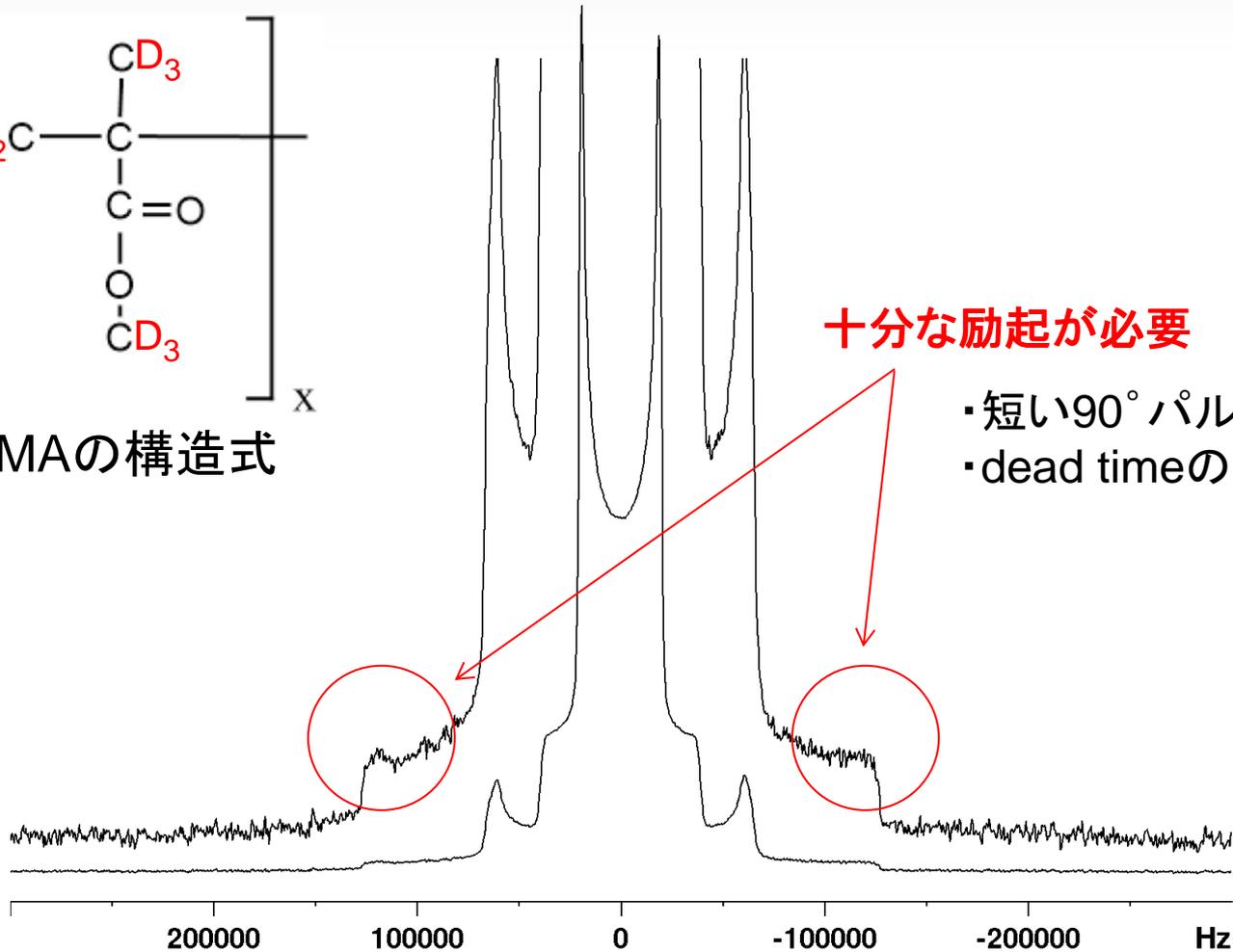
- ブロードな四極子核のスペクトルを正確に測定するのは難しい



D-PMMAの²H-Quadrupole Echoスペクトル



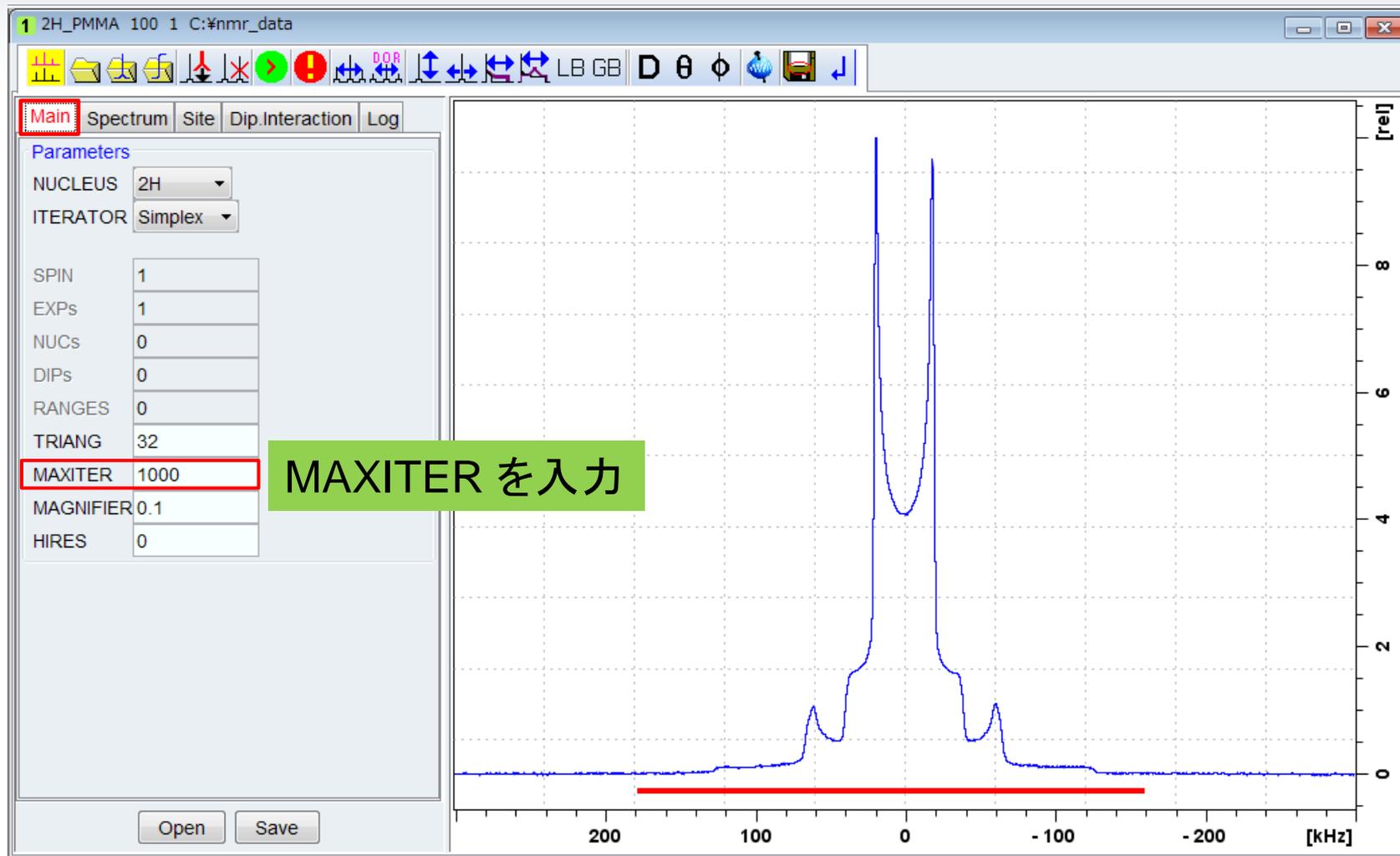
PMMAの構造式



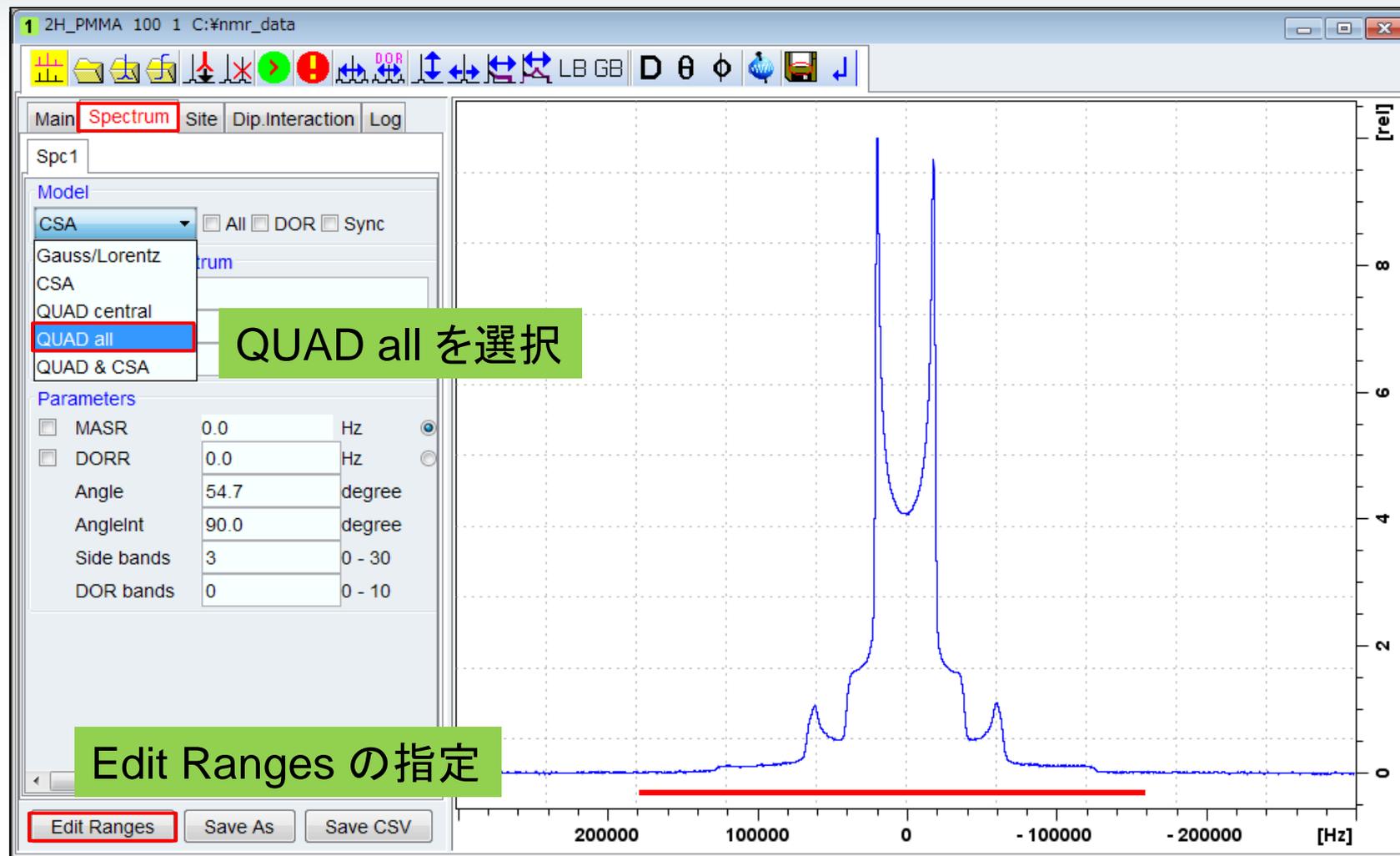
十分な励起が必要

- ・短い90°パルス (<2.0μs)
- ・dead timeの調整

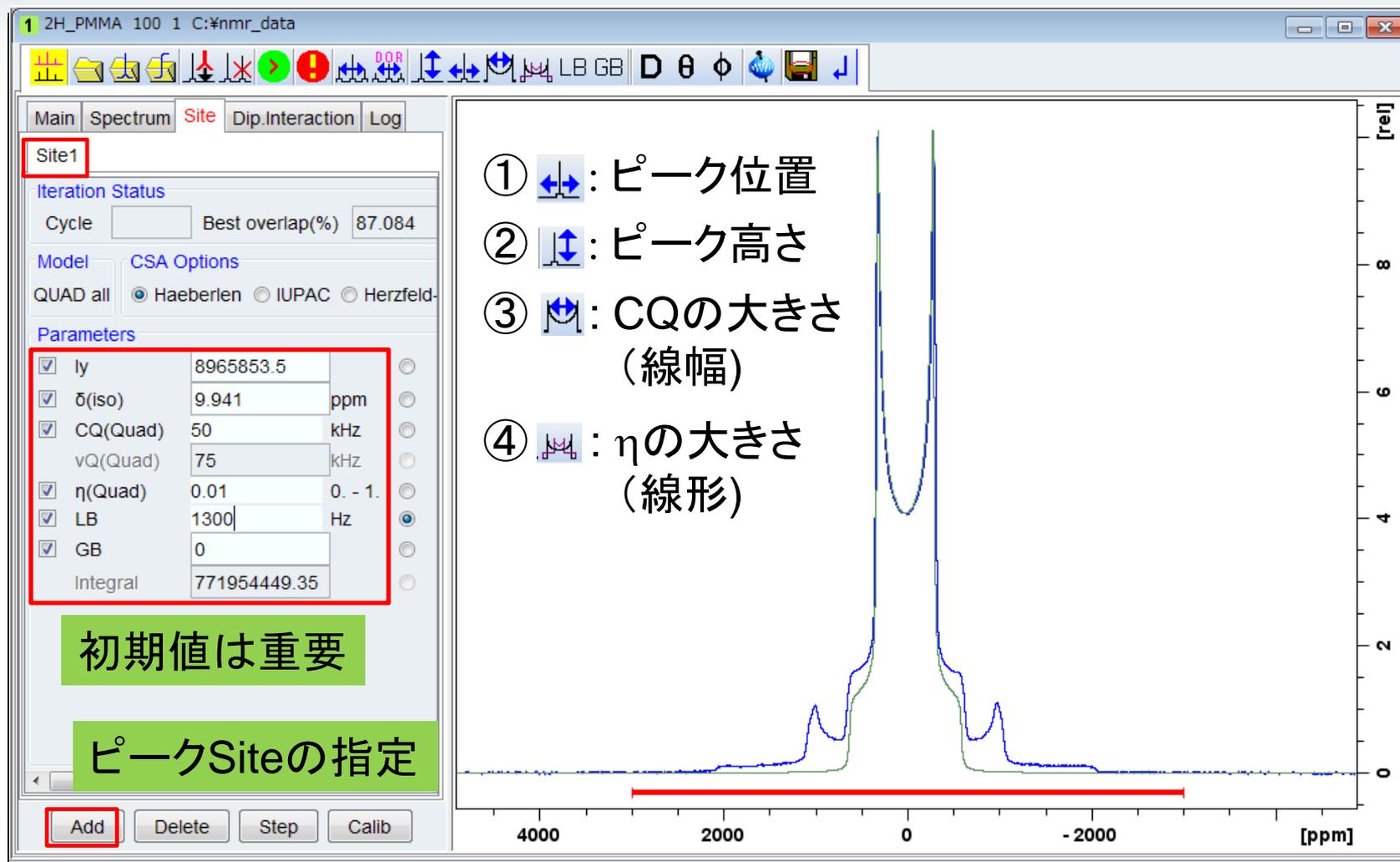
Quad allによる解析



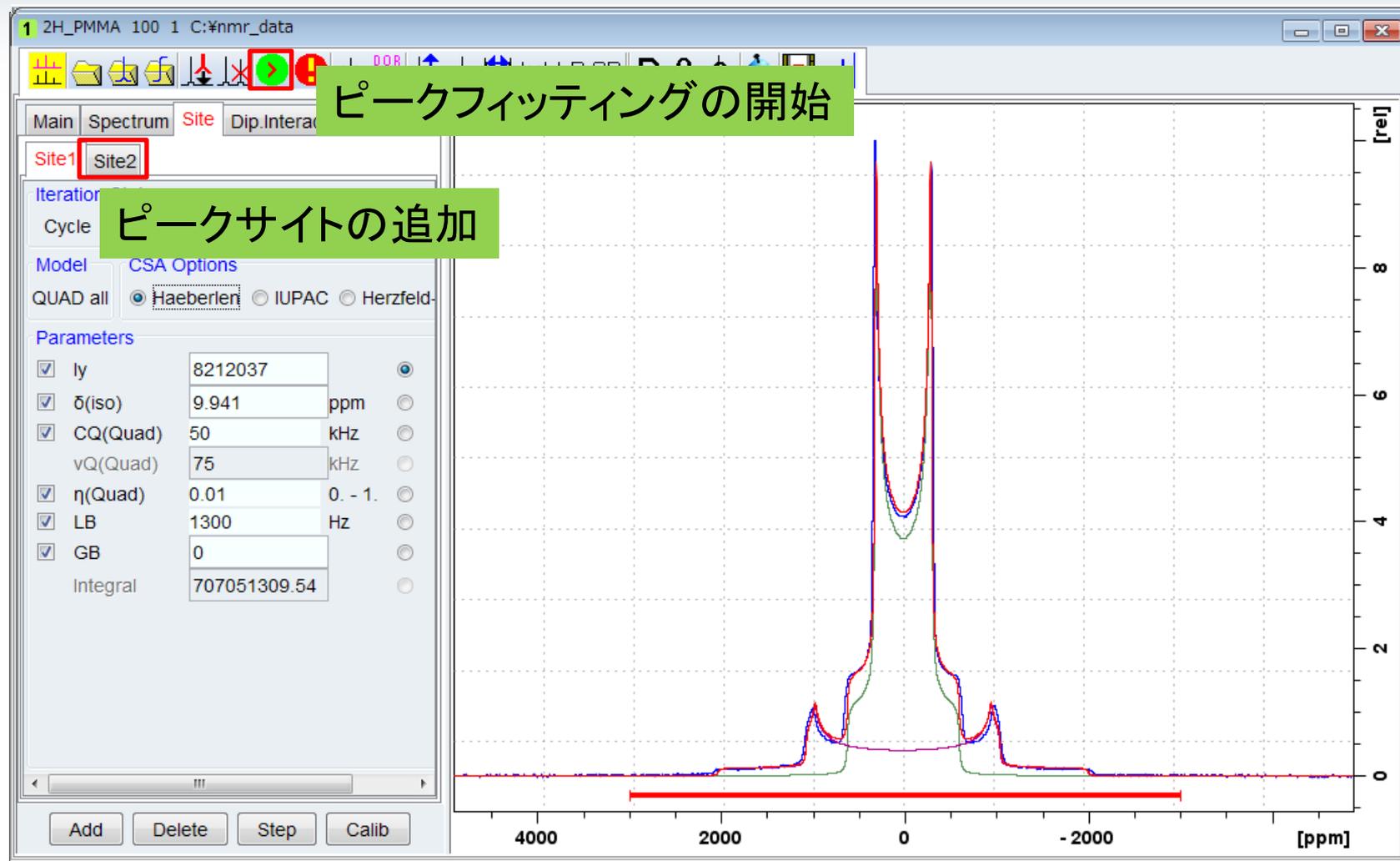
Quad allによる解析



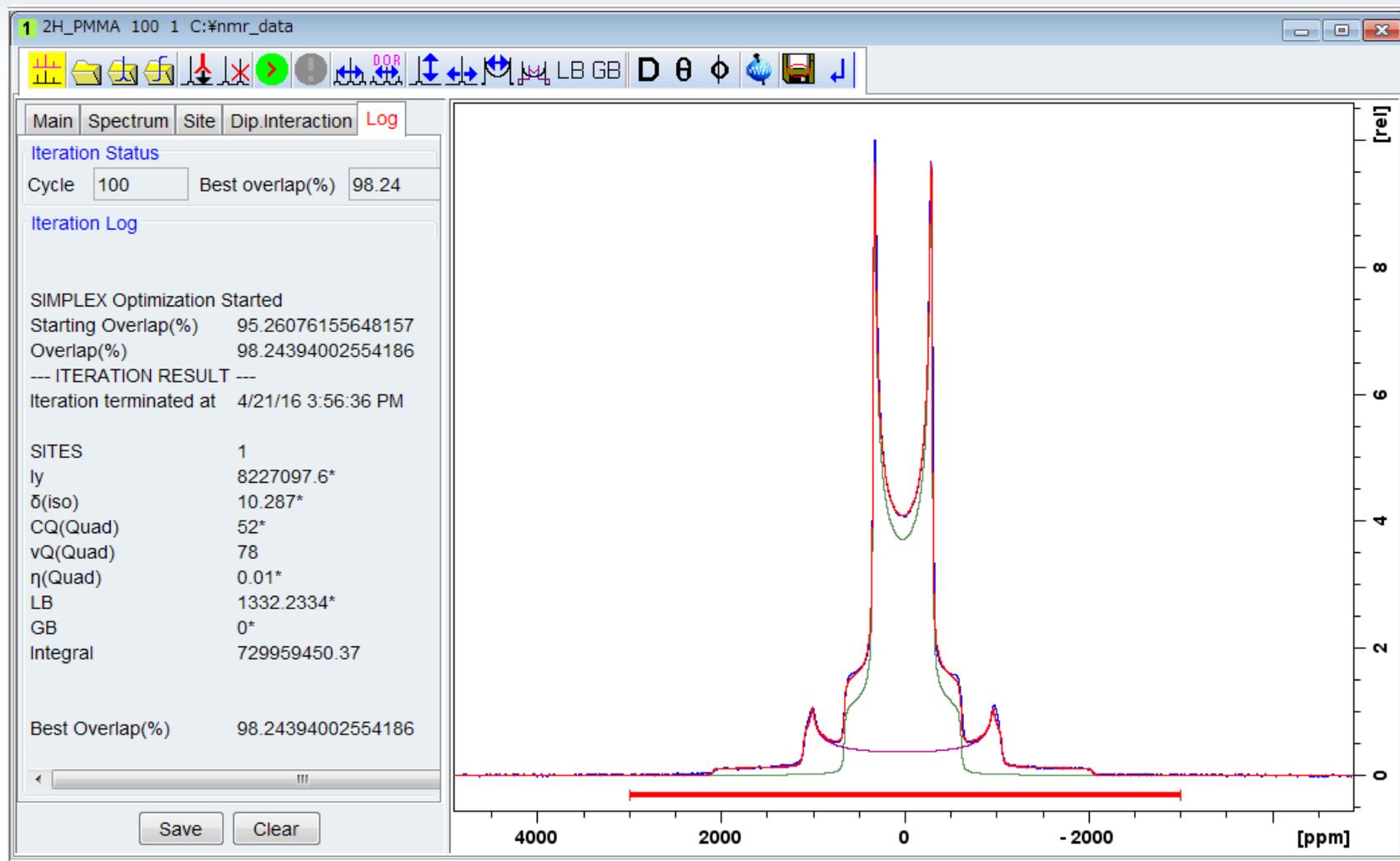
Quad allによる解析



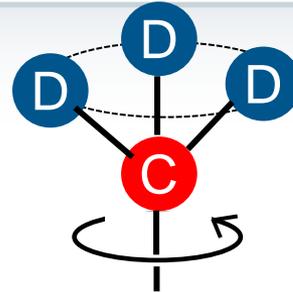
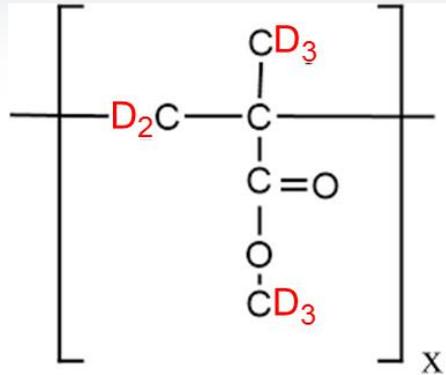
Quad allによる解析



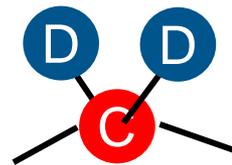
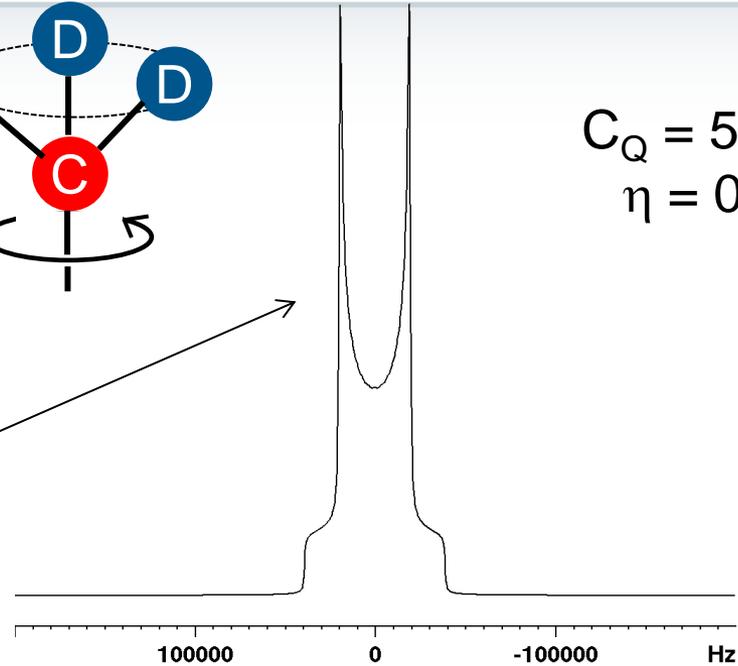
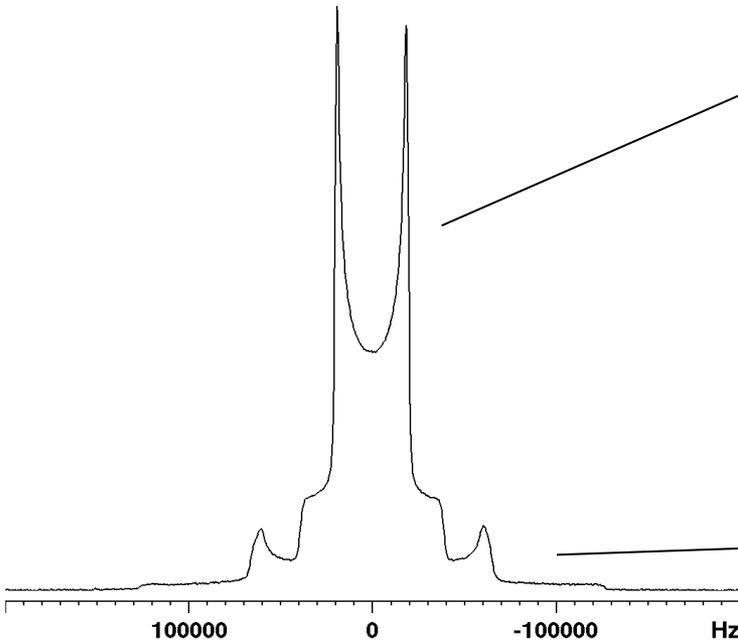
Quad allによる解析



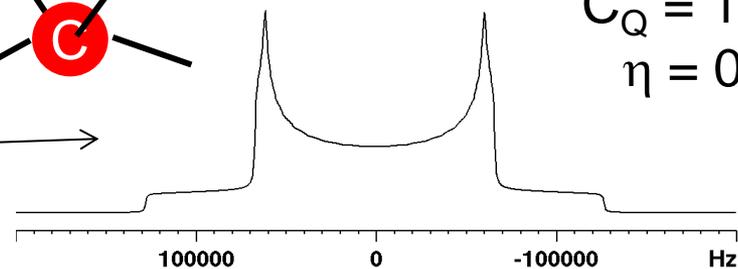
PMMAの構造と C_Q と η の関係



$$C_Q = 52\text{kHz}$$
$$\eta = 0.086$$



$$C_Q = 170\text{kHz}$$
$$\eta = 0.046$$

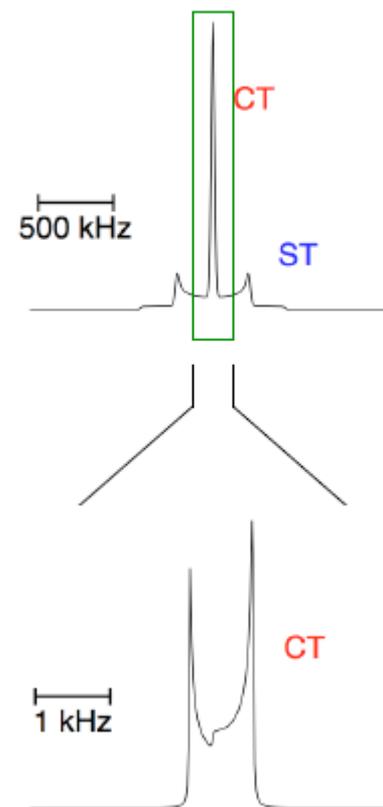
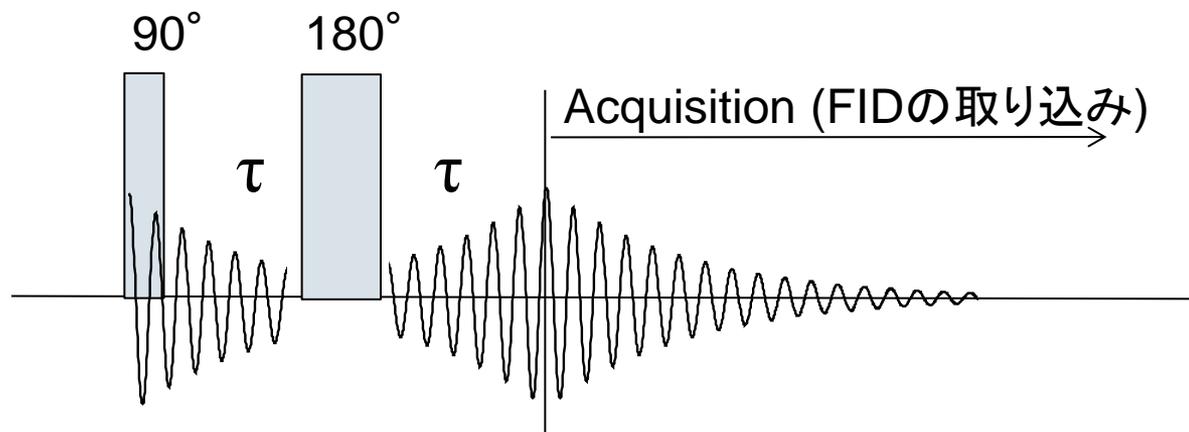


5-2. Quad centralによるスペクトル解析

Hahn Echoによる測定



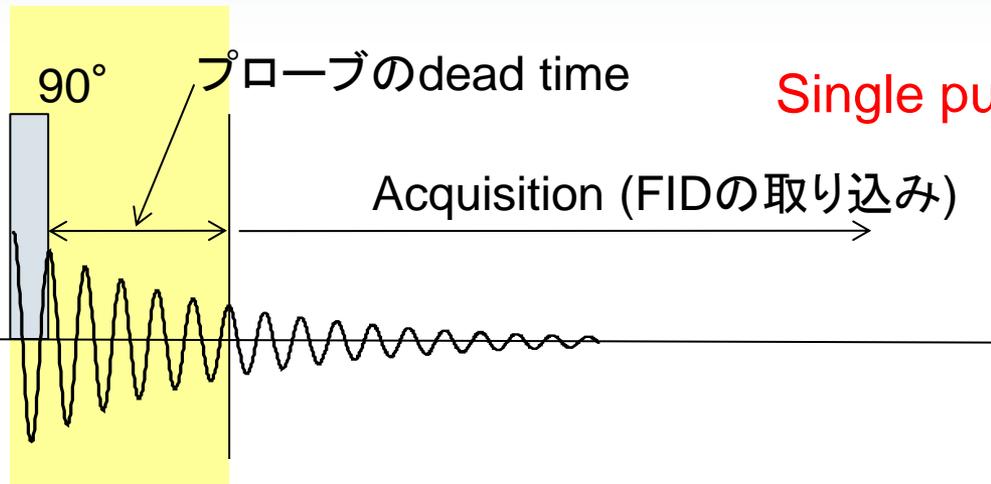
- Satellite transitionはスペクトル幅が広く観測が困難であり、もっぱら Central transitionを測定することが多い。



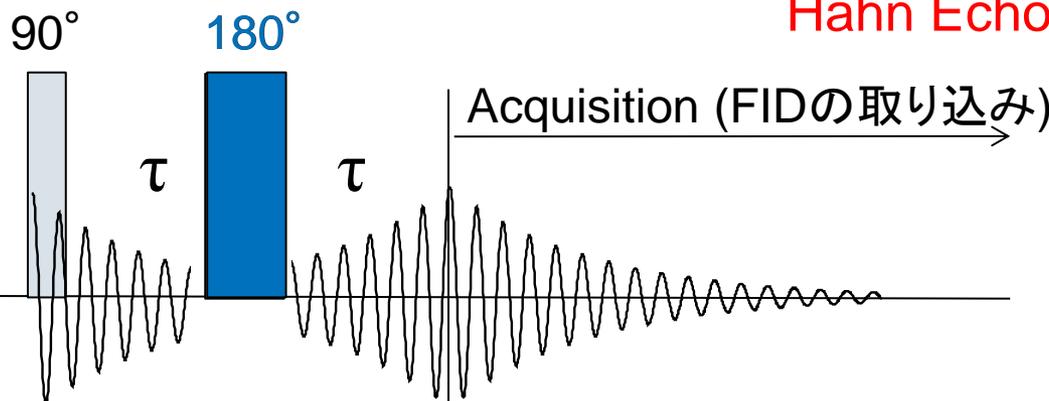
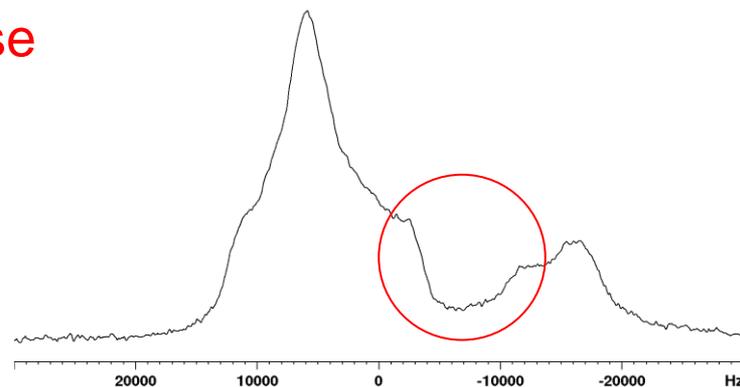
Central TransitionへのHahn Echoの効果



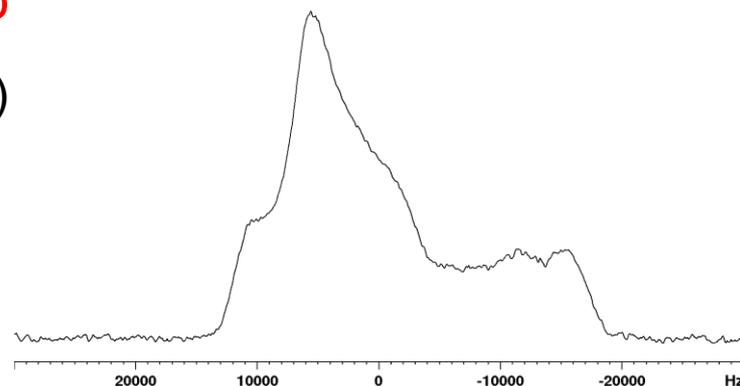
- 比較的狭いCentral transitionのスペクトルでさえ、正確に測定するのは難しい



Single pulse



Hahn Echo



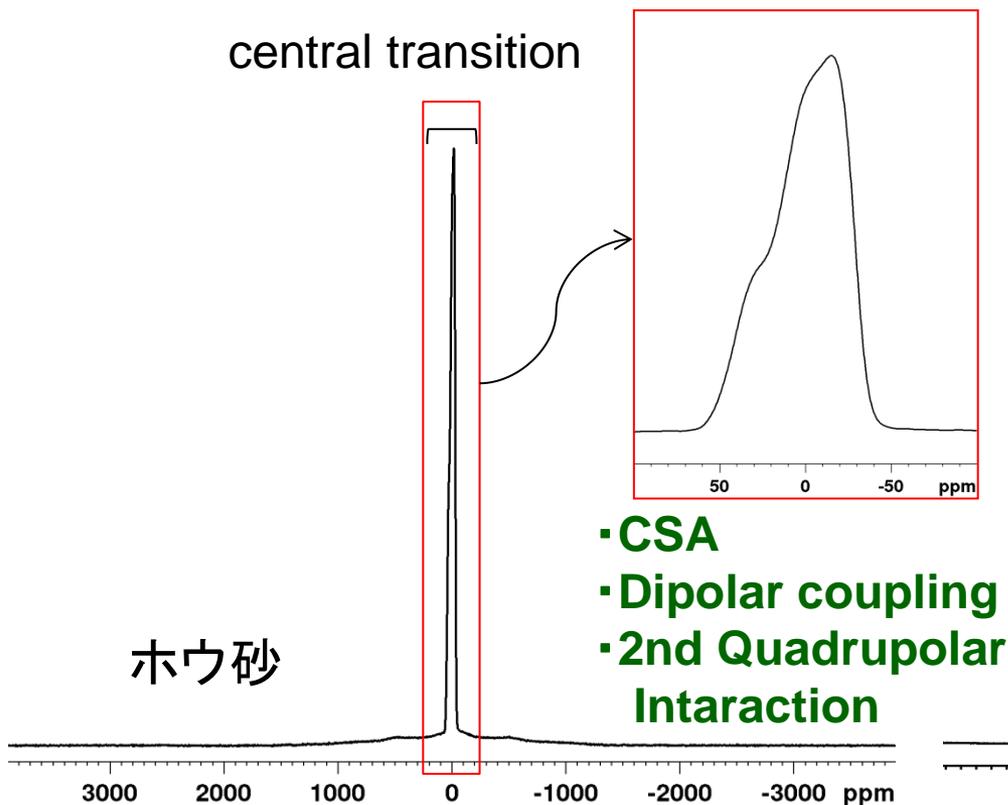
- Hahn Echoを用いることでCentral transitionを測定することが可能

Central Transitionに対するMASの効果



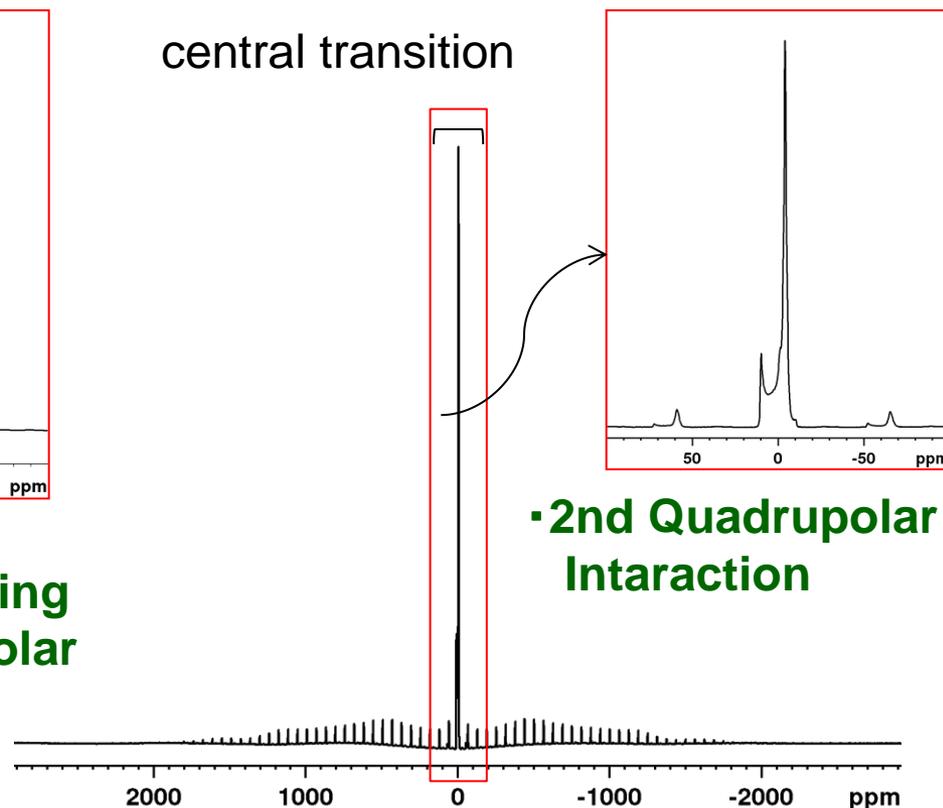
^{11}B -Static with ^1H -decoupling

central transition

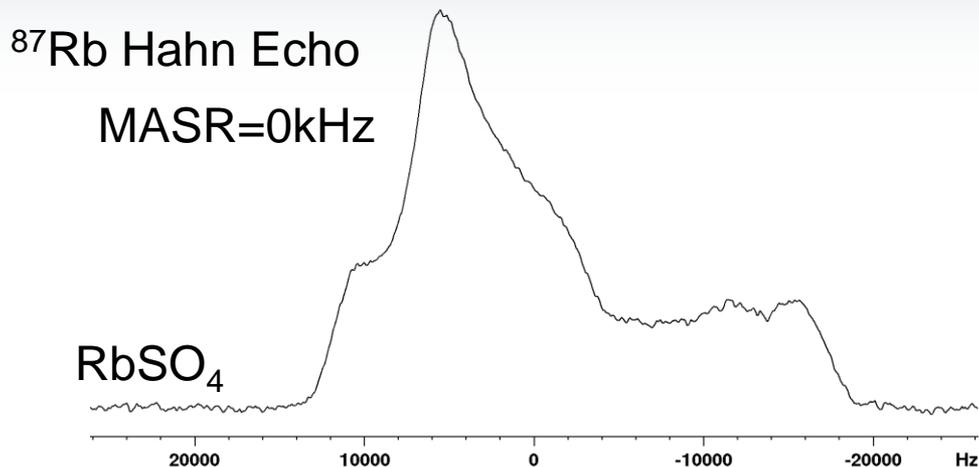


^{11}B -DDAMS at MASR=12kHz

central transition

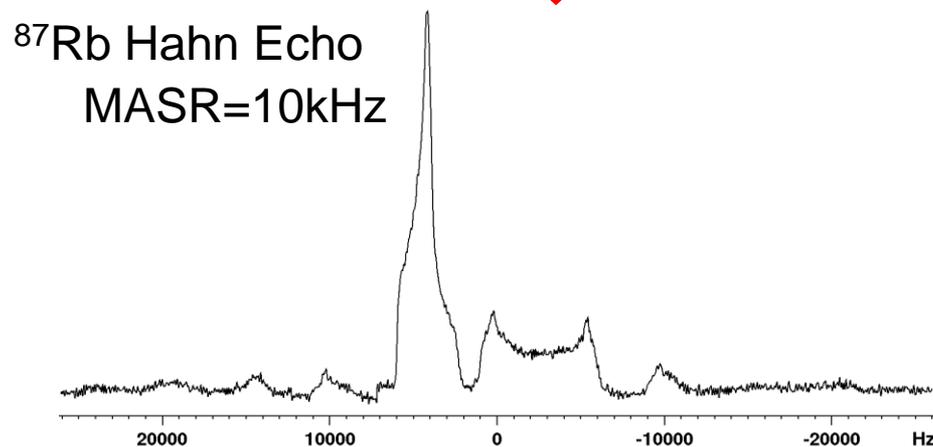


Central TransitionへのMASとHahn Echo の効果



Staticスペクトルではピークの数が見当がつかない

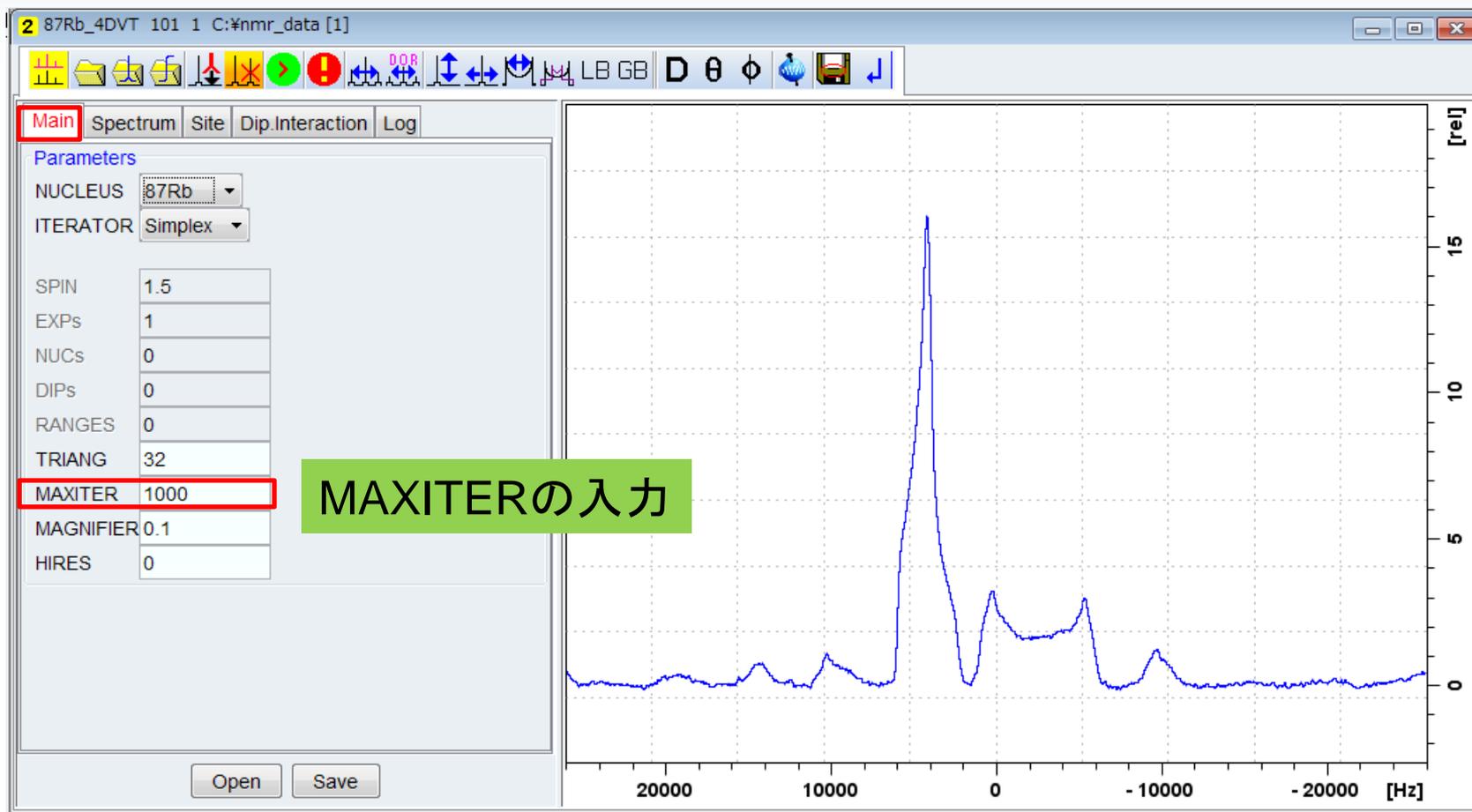
- CSA
- Dipolar coupling
- 2nd Quadrupolar Interaction



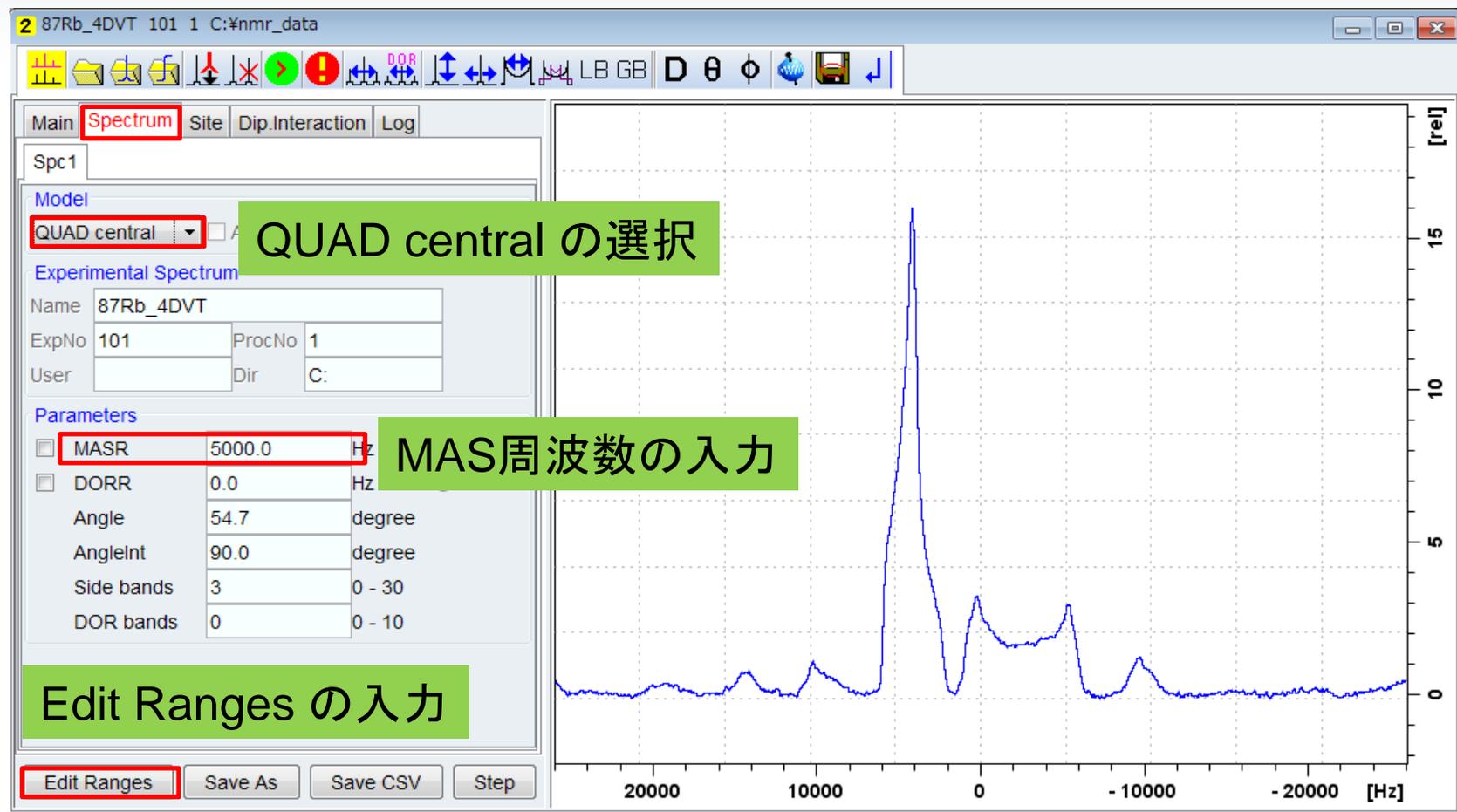
1Dのスペクトル解析が出来そう

- ~~• CSA~~
- ~~• Dipolar coupling~~
- 2nd Quadrupolar Interaction

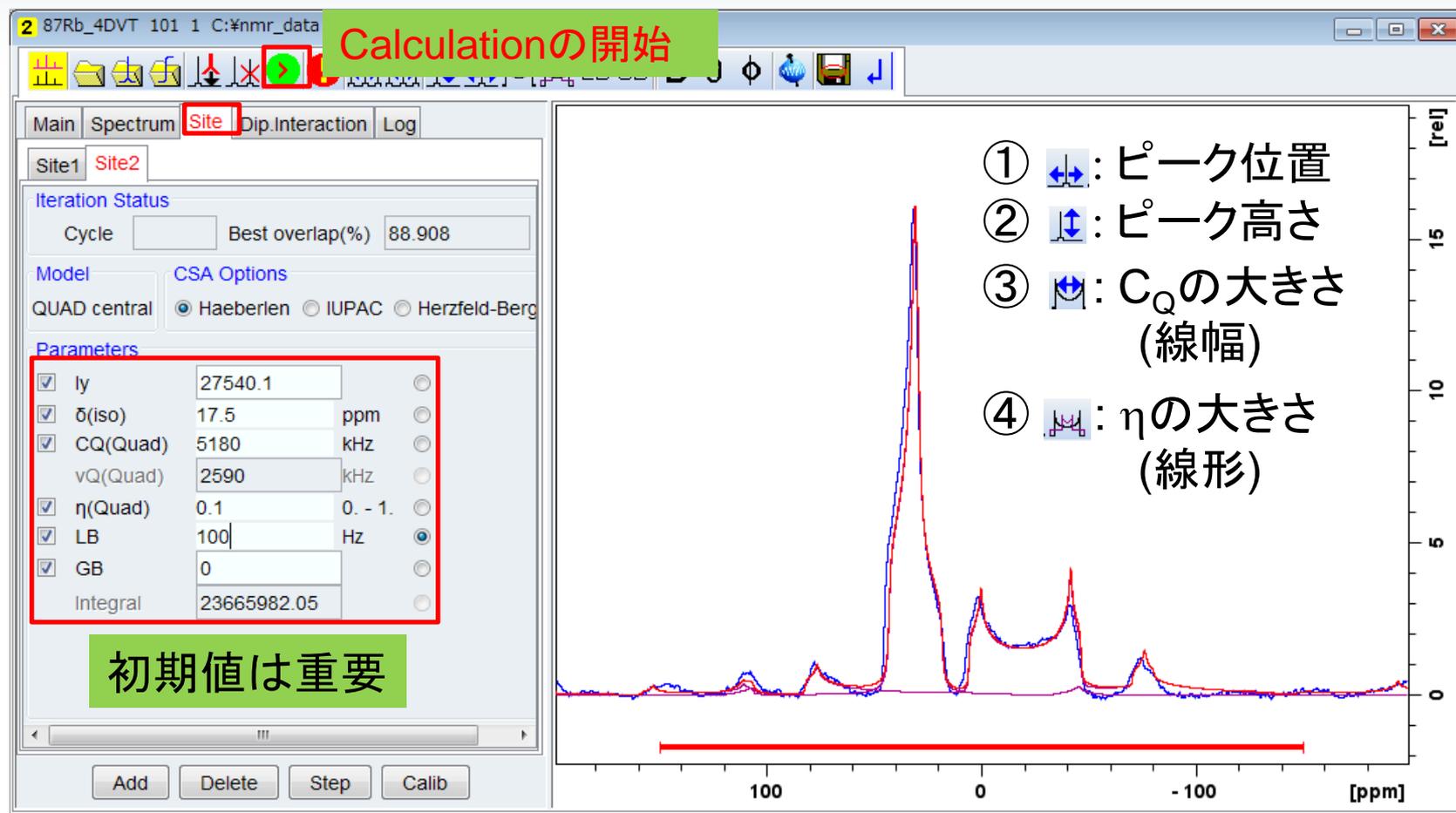
Quad centralによる解析



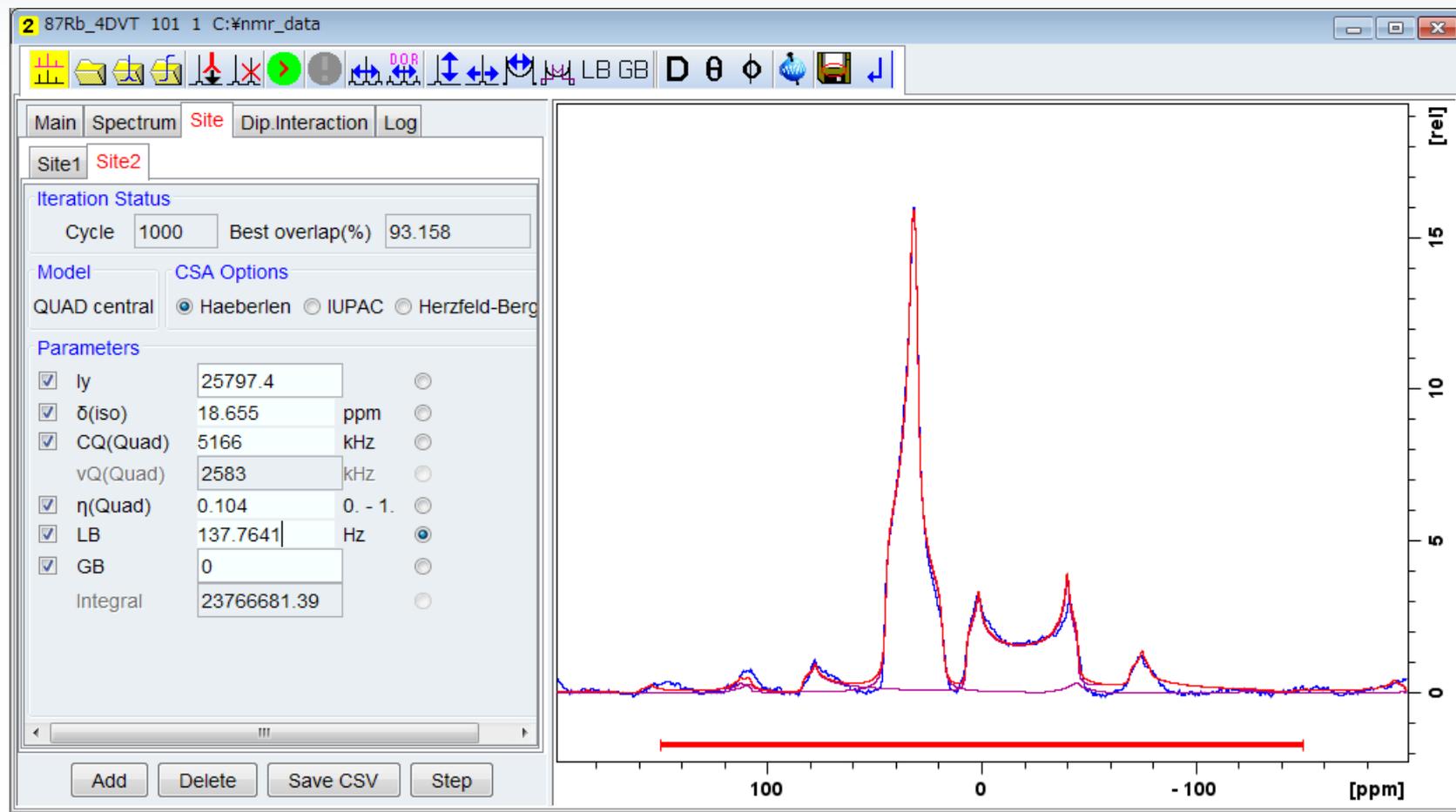
Quad centralによる解析



Quad centralによる解析



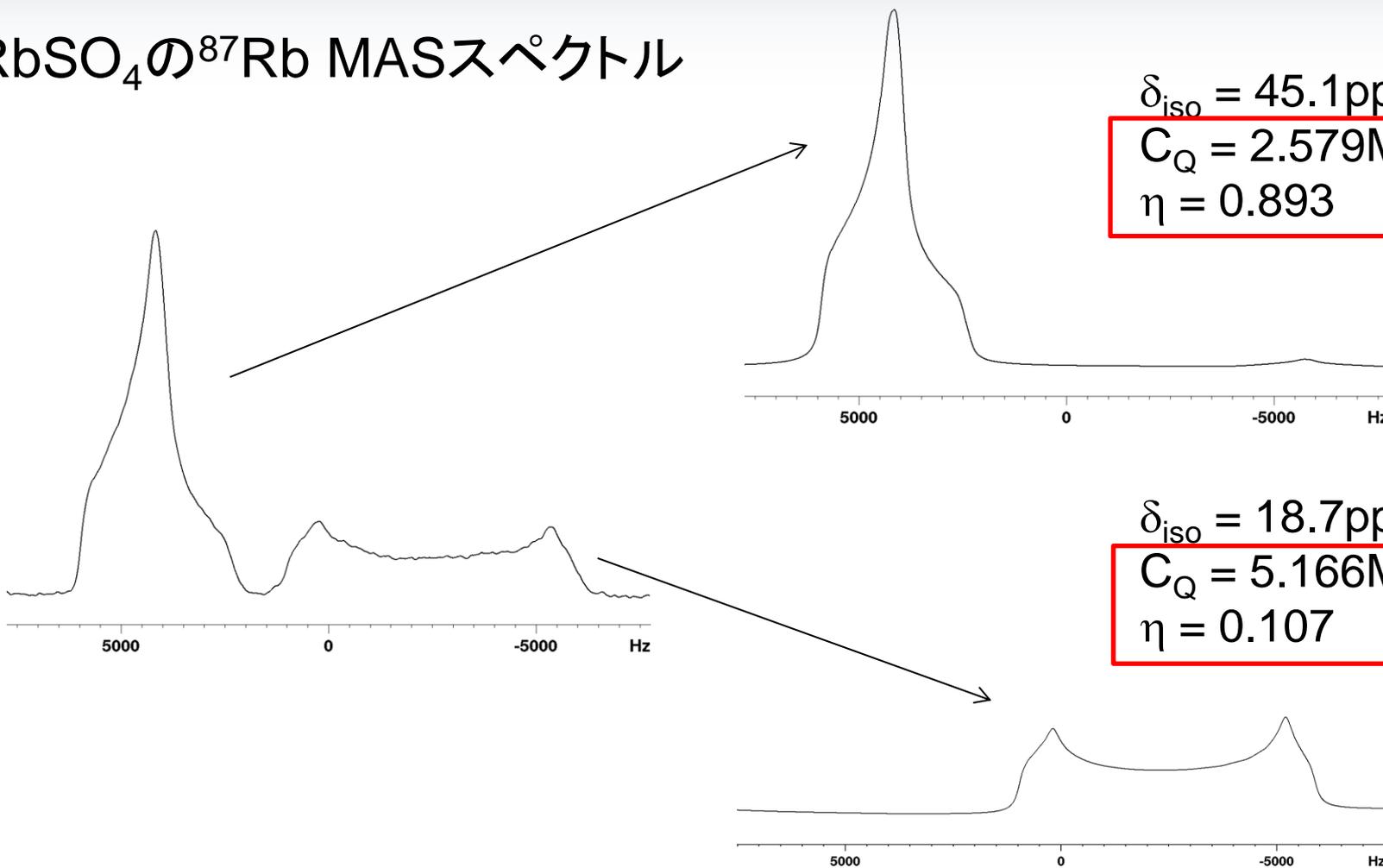
Quad centralによる解析



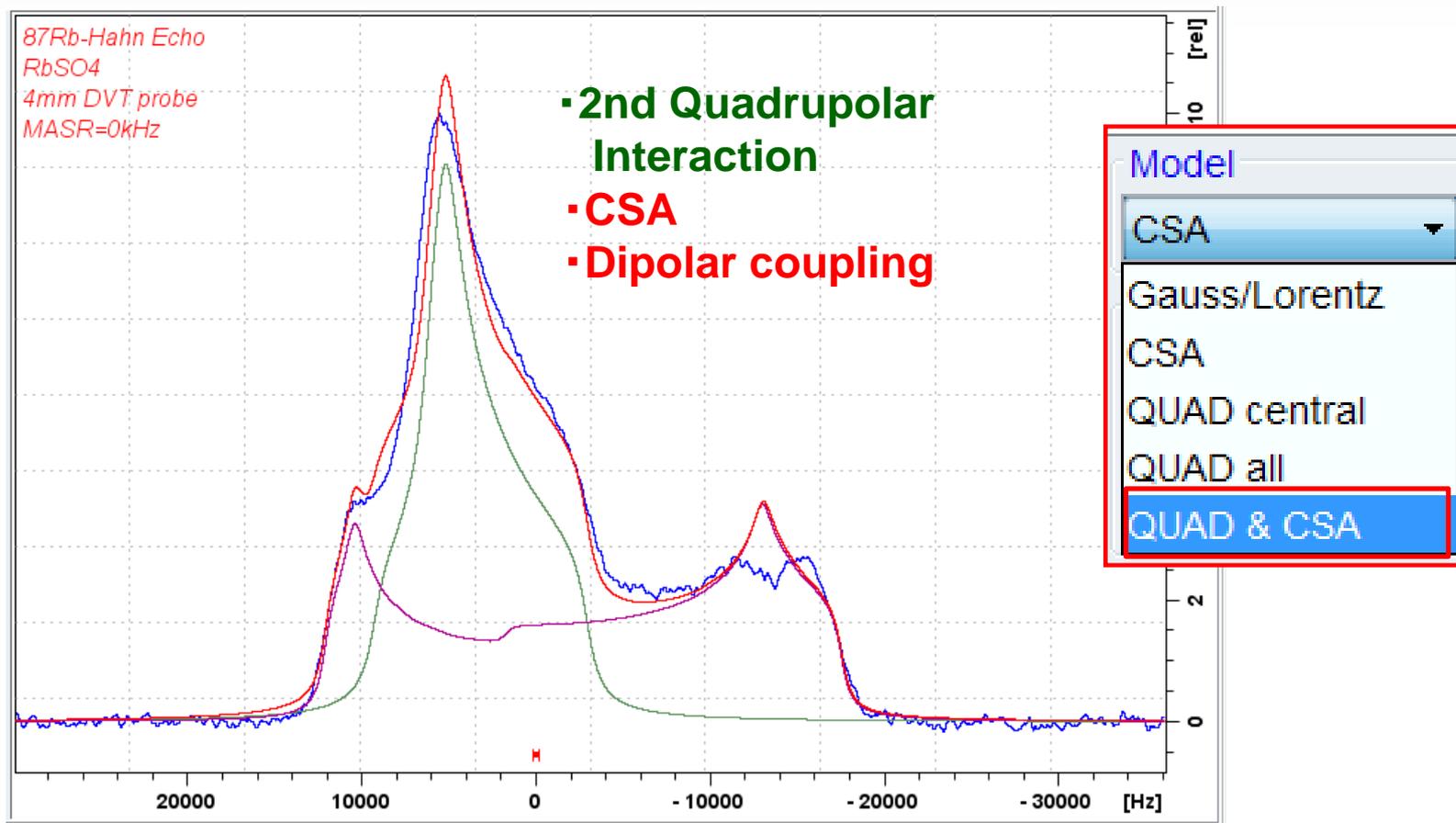
RbSO₄の構造とC_Qとηの関係



RbSO₄の⁸⁷Rb MASスペクトル



MASのフィッティングデータをもとに Staticスペクトルのフィッティング

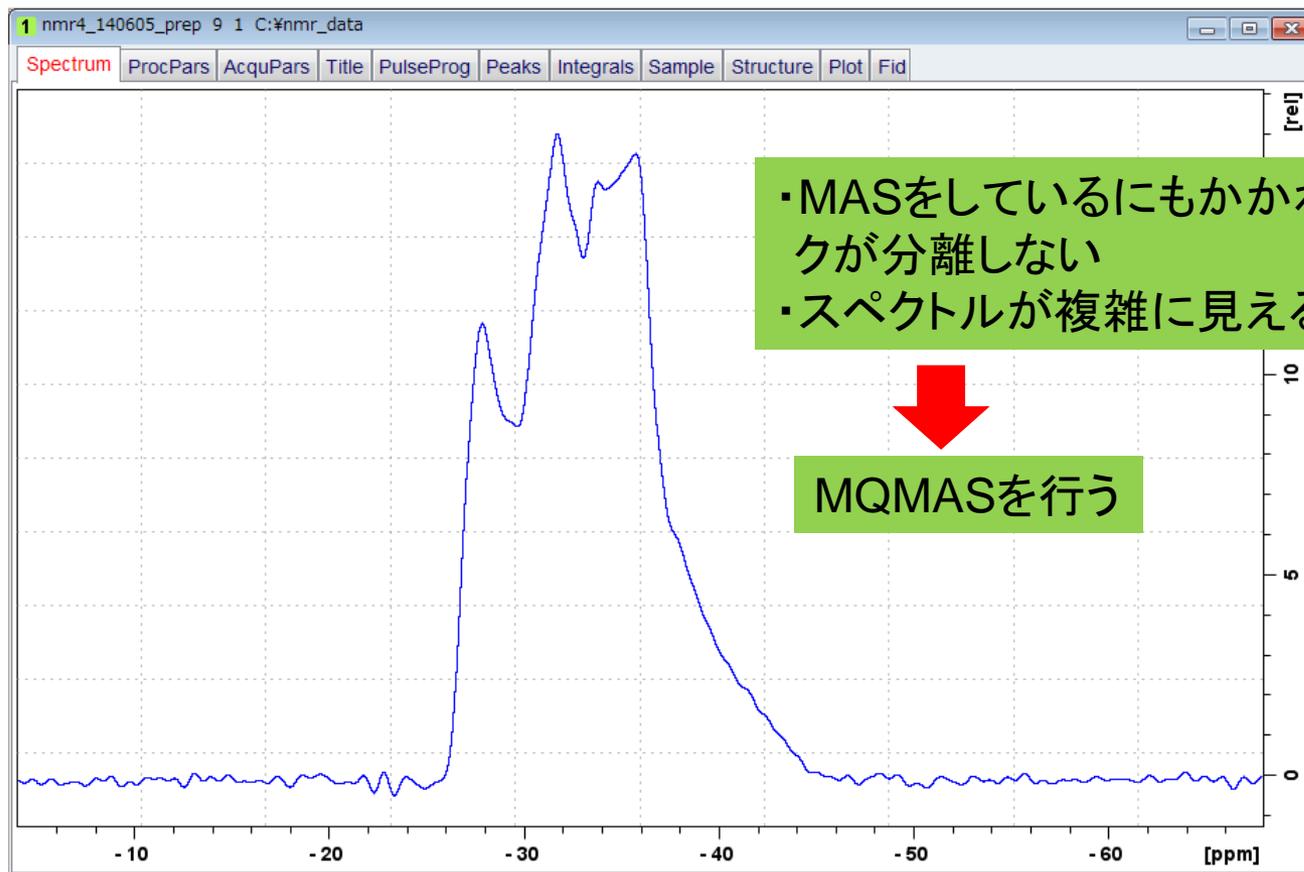


5-3. MQMASによるスペクトル解析

MQMASによるスペクトル解析 ～スペクトル線形が複雑な場合～



RbNO₃の⁸⁷Rb MASスペクトル



二次の四極子核相互作用: 角度依存性

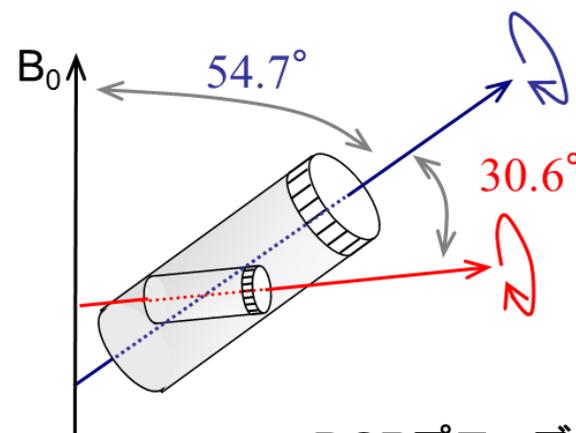
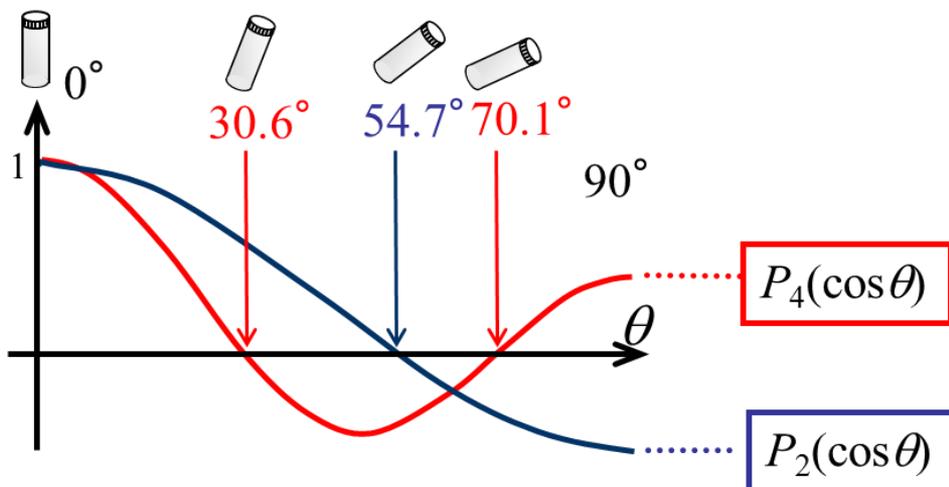


二次の核四極子相互作用 (central transitionの広幅化)

$$\omega_{-m \leftrightarrow +m}^2 = \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_0(I, p) B_0^Q(\eta_Q) + \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_2(I, p) B_2^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) \underline{P_2(\cos\theta)} + \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_4(I, p) B_4^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) \underline{P_4(\cos\theta)}$$

$$\underline{P_2(\cos\theta)} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\underline{P_4(\cos\theta)} = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$



DORプローブの原理

MQMASスペクトル測定

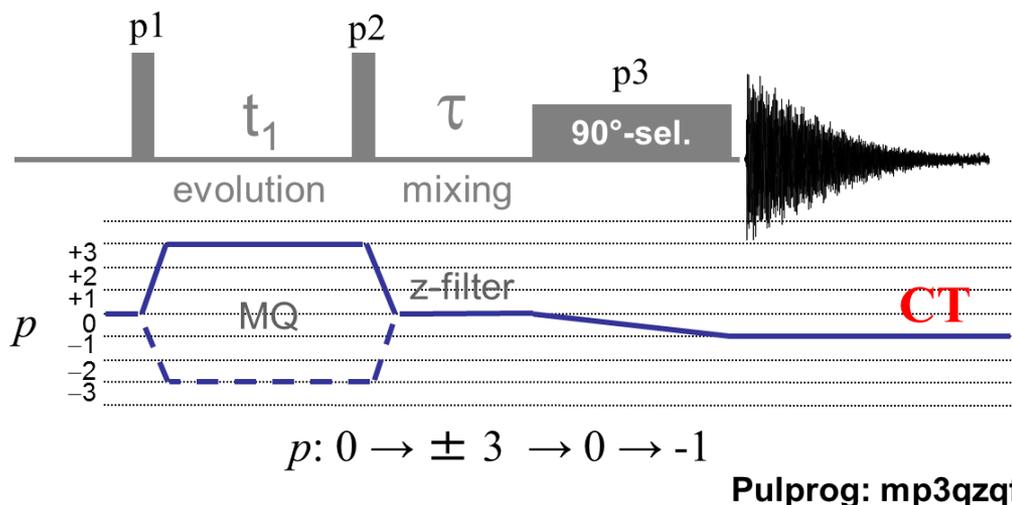


$$\omega_{-m \leftrightarrow +m}^2 = \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_0(I, p) B_0^Q(\eta_Q) +$$

$$\frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_2(I, p) B_2^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_2(\cos \theta) +$$

$$\frac{\omega_Q^2}{\omega_0} A_4(I, p) B_4^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_4(\cos \theta)$$

MAS下で、位相廻しによるコヒーレンス経路(p)の選択を行い、2次の核四極子相互作用を平均化する。



MQMAS測定スペクトルの特徴

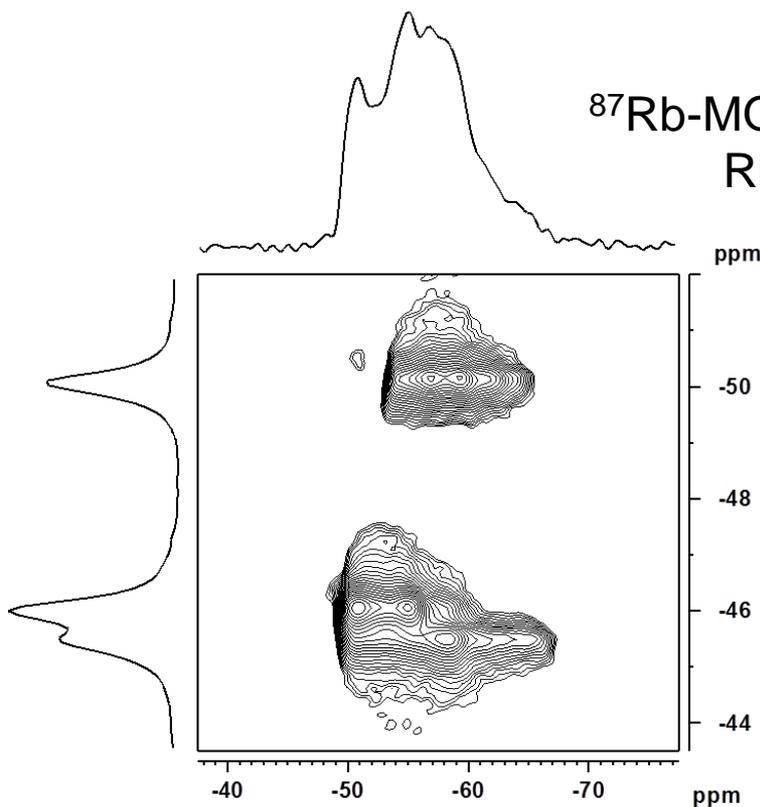


ピーク位置、サイト数

F1: ケミカルシフト値

C_Q, η

F2: MASスペクトル

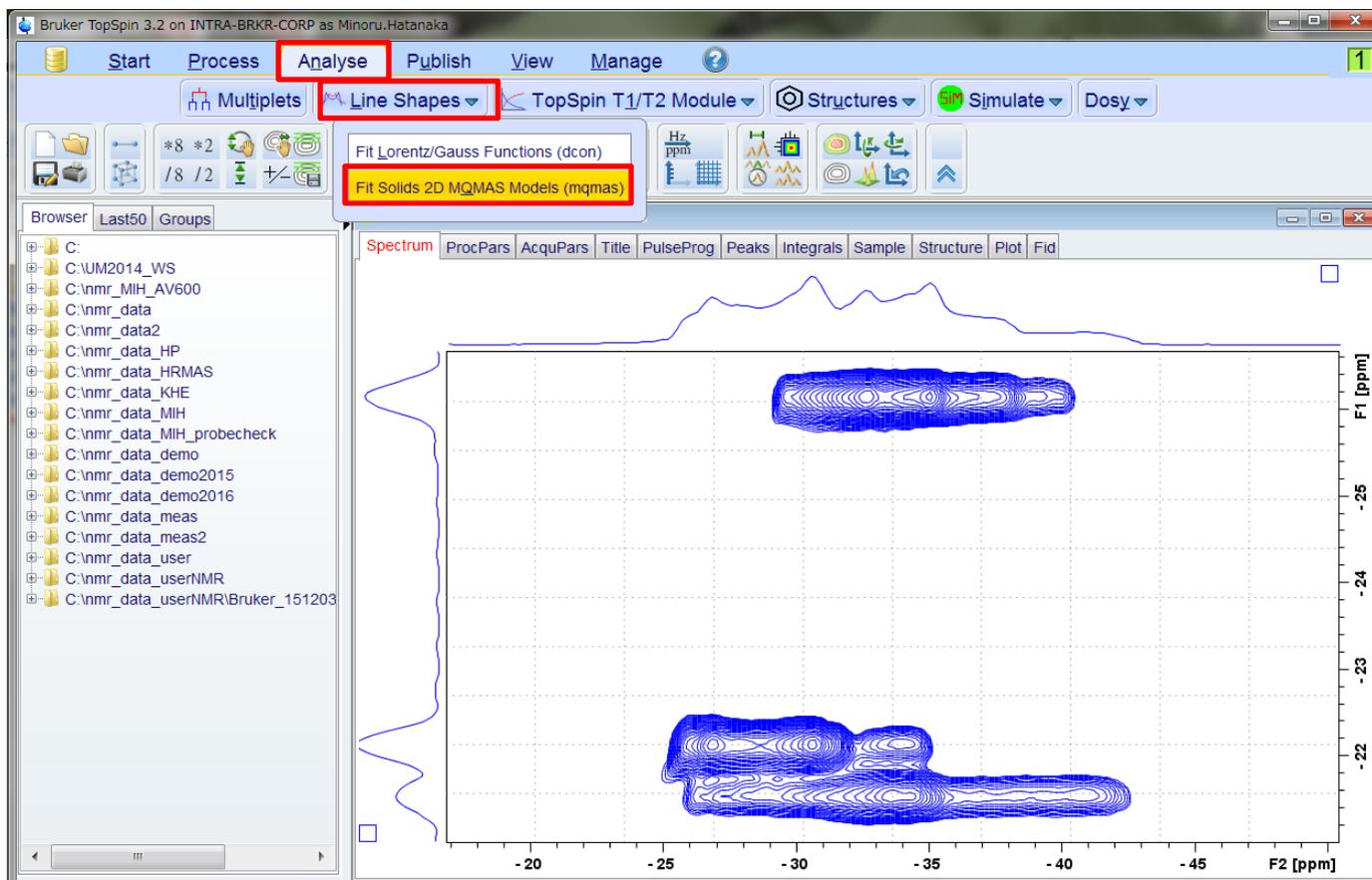


^{87}Rb -MQMAS,
 RbNO_3 at MASR = 10 kHz

2D MQMASスペクトルの解析 (TopSpin3以降)



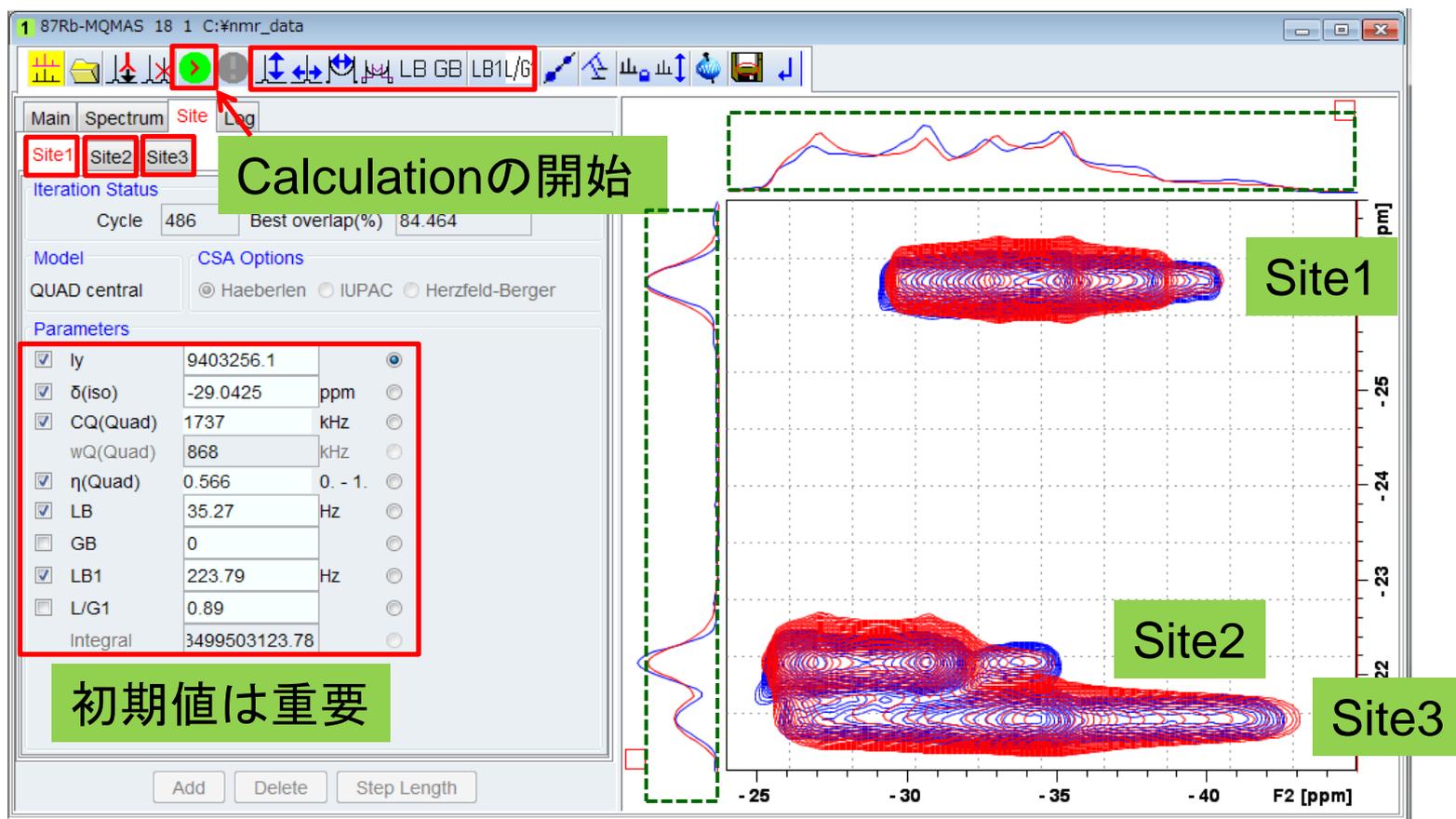
Analyse → Line Shapes → Fit Solids 2D MQMAS Models (mqmas)



2D スペクトル上でのピークSiteの設定



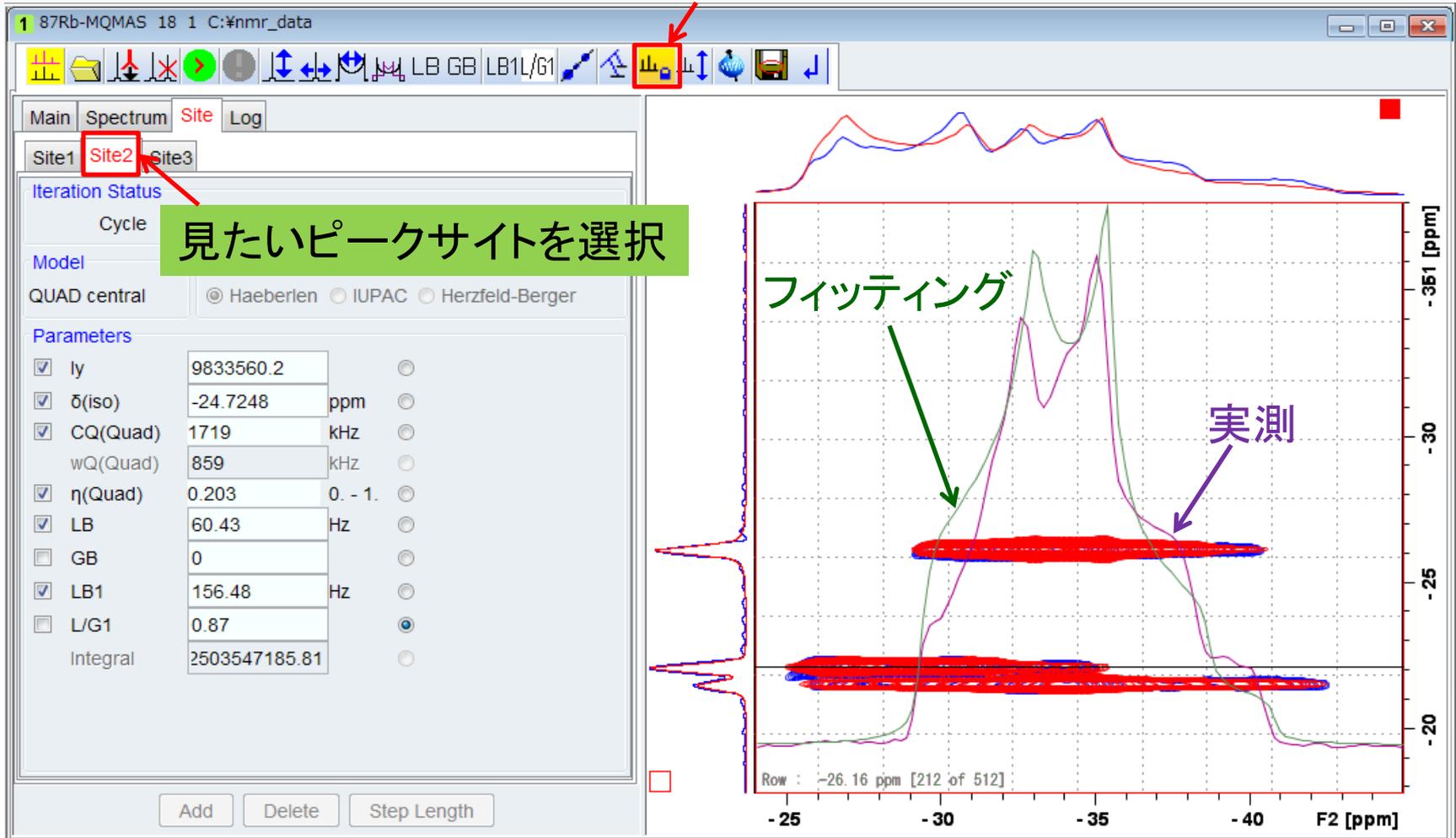
Main → Spectrum → Site



Fitting結果の確認



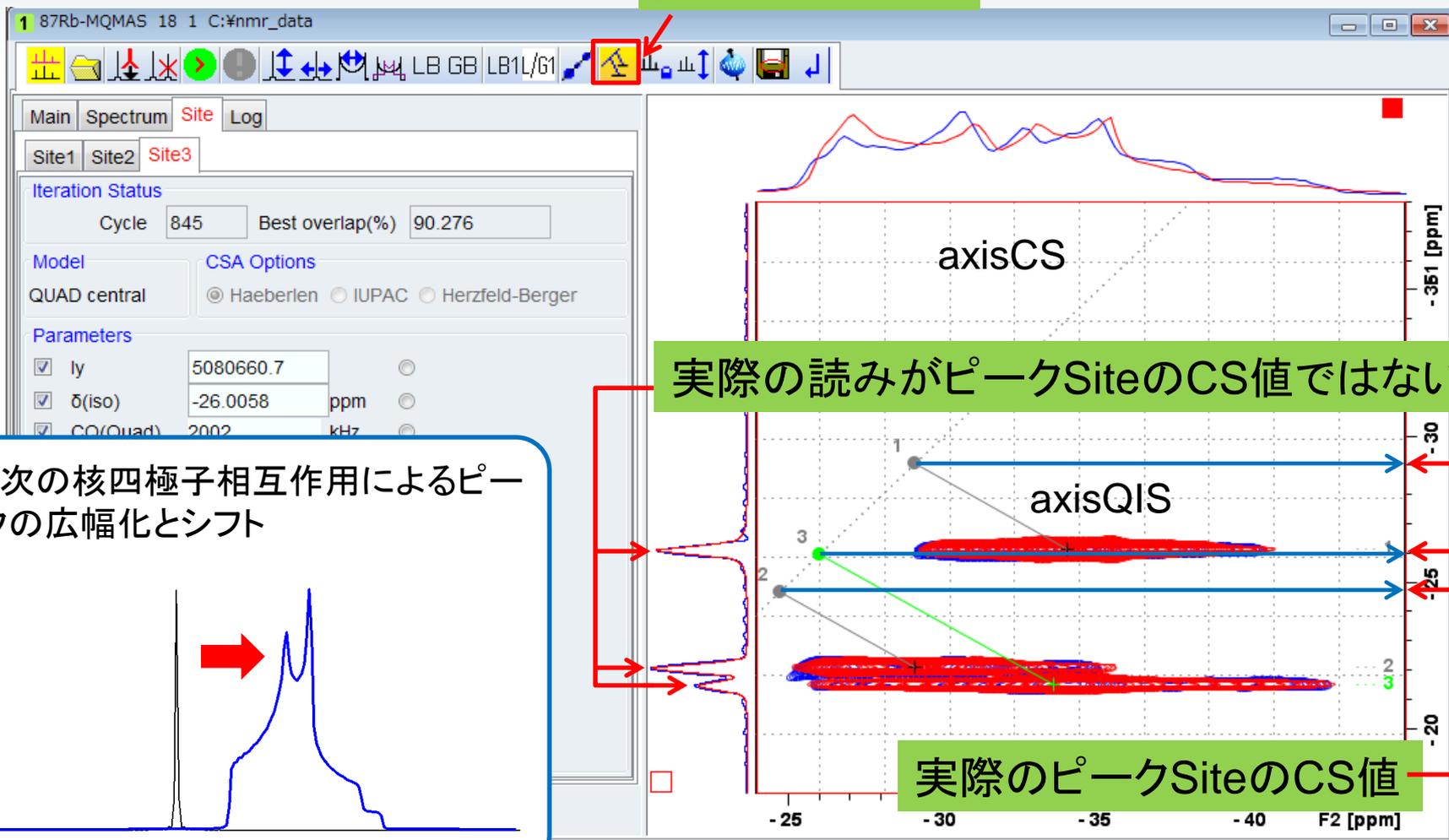
 ボタンを押す



Chemical shift値の読み取り



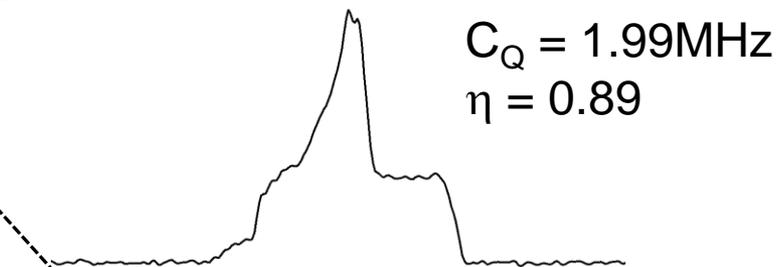
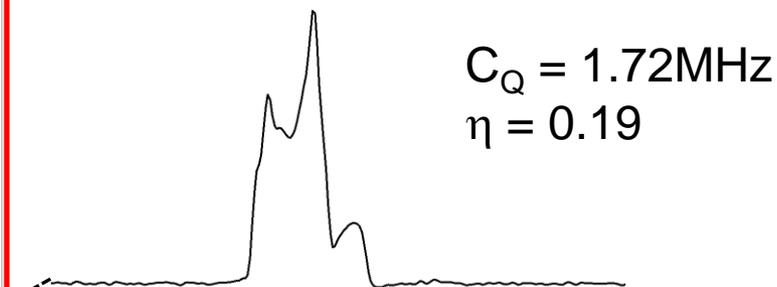
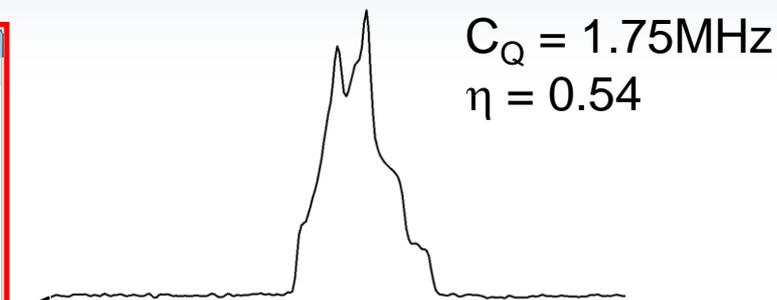
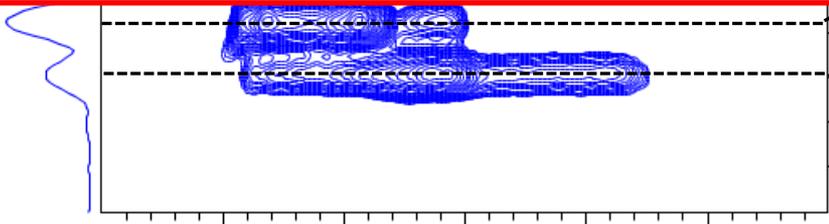
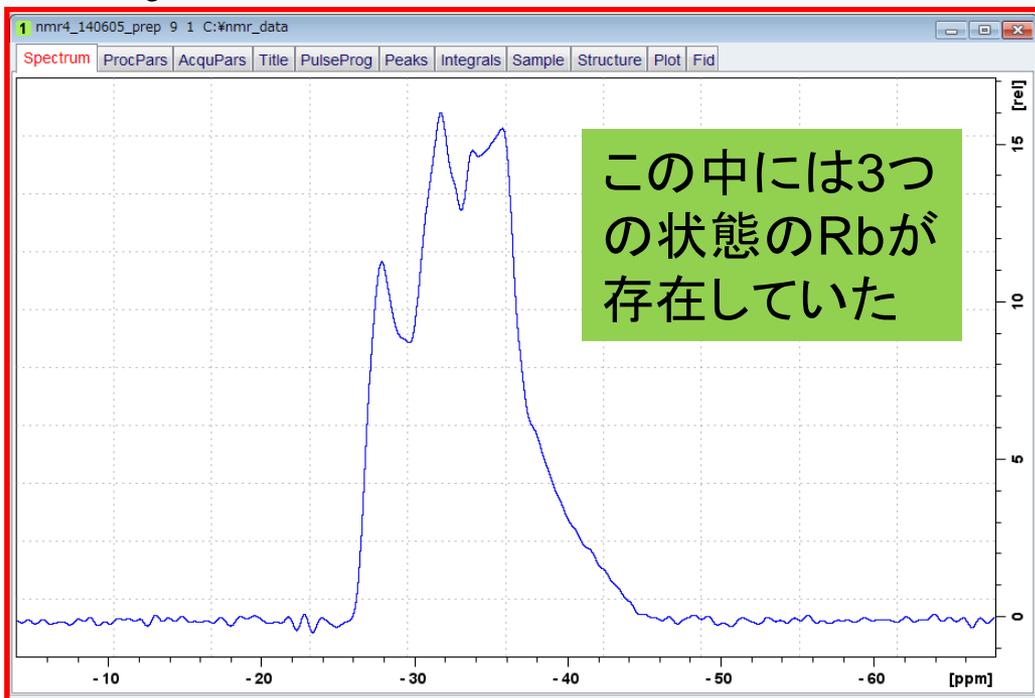
 ボタンを押す



RbNO₃の構造とC_Qとηの関係



RbNO₃の⁸⁷Rb-MASスペクトル



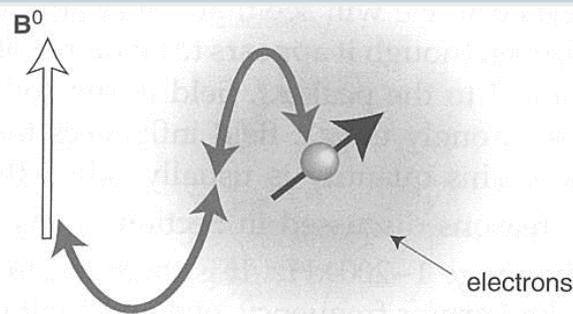
6. CSA (Chemical Shift Anisotropy, 化学シフト異方性) の解析

化学シフトの異方性とは？

⇒化学シフトの方向依存性のことです。

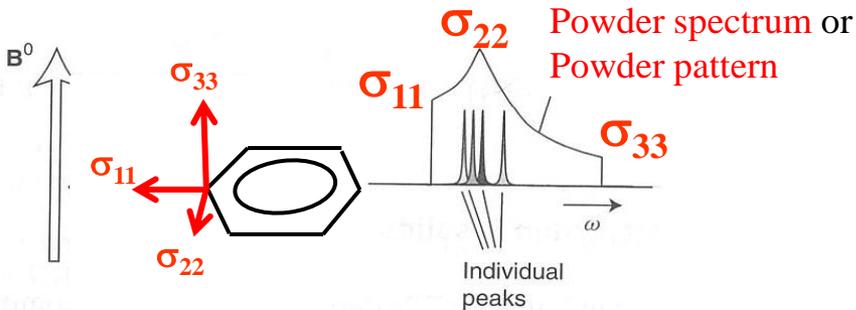
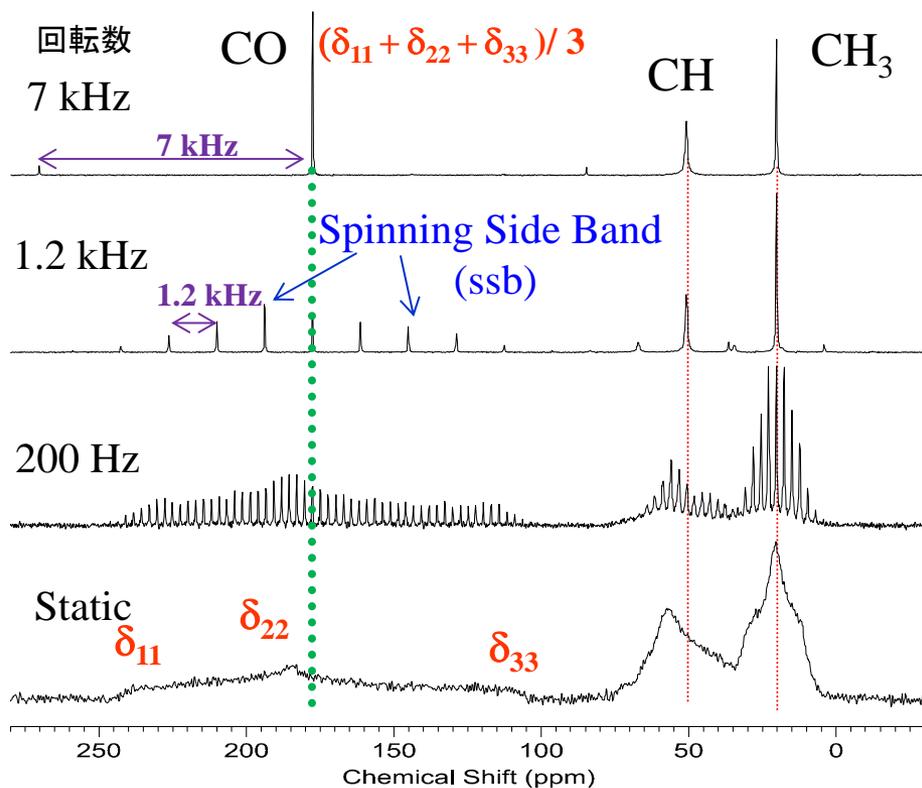


^{13}C CP-MAS spectra of Alanine



Levit, M. "Spin Dynamics"より

化学シフトは、電子が作る磁場と原子核との相互作用



化学シフトは磁方向依存がある
(テンソルである)

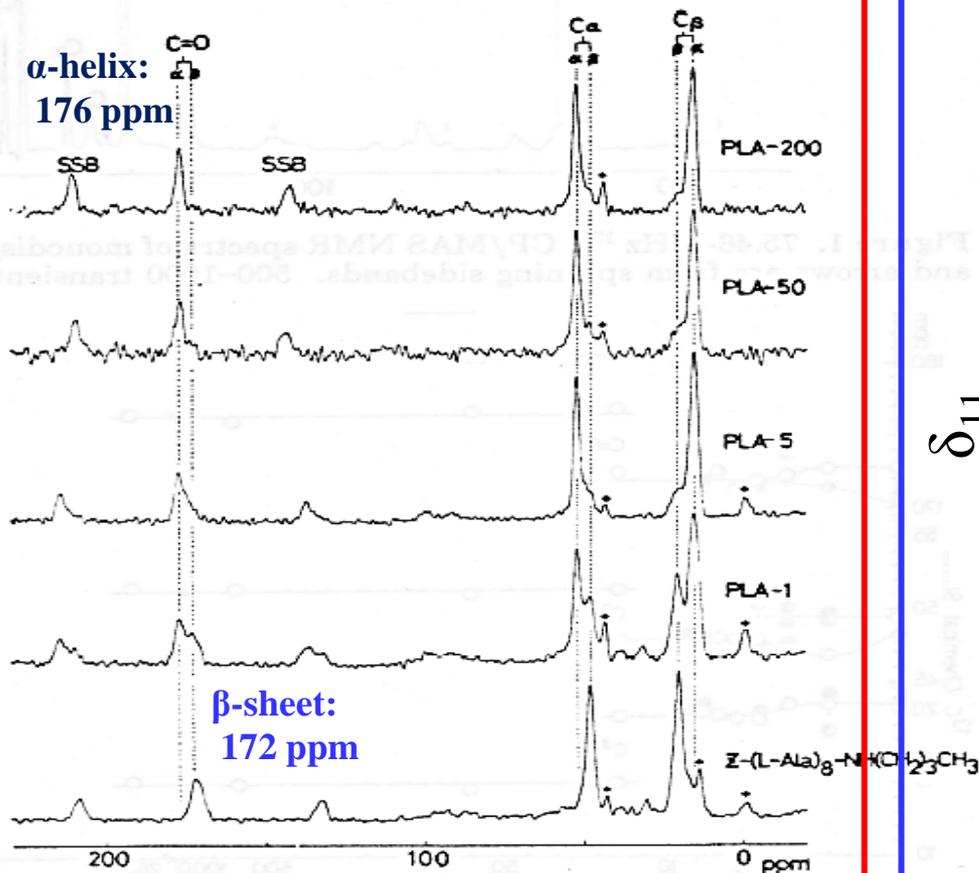
MASによって化学シフトの方向依存性は平均化される。
低回転では完全に平均化されず残存の異方性がssbとして観測される。

化学シフト異方性を用いた研究例1

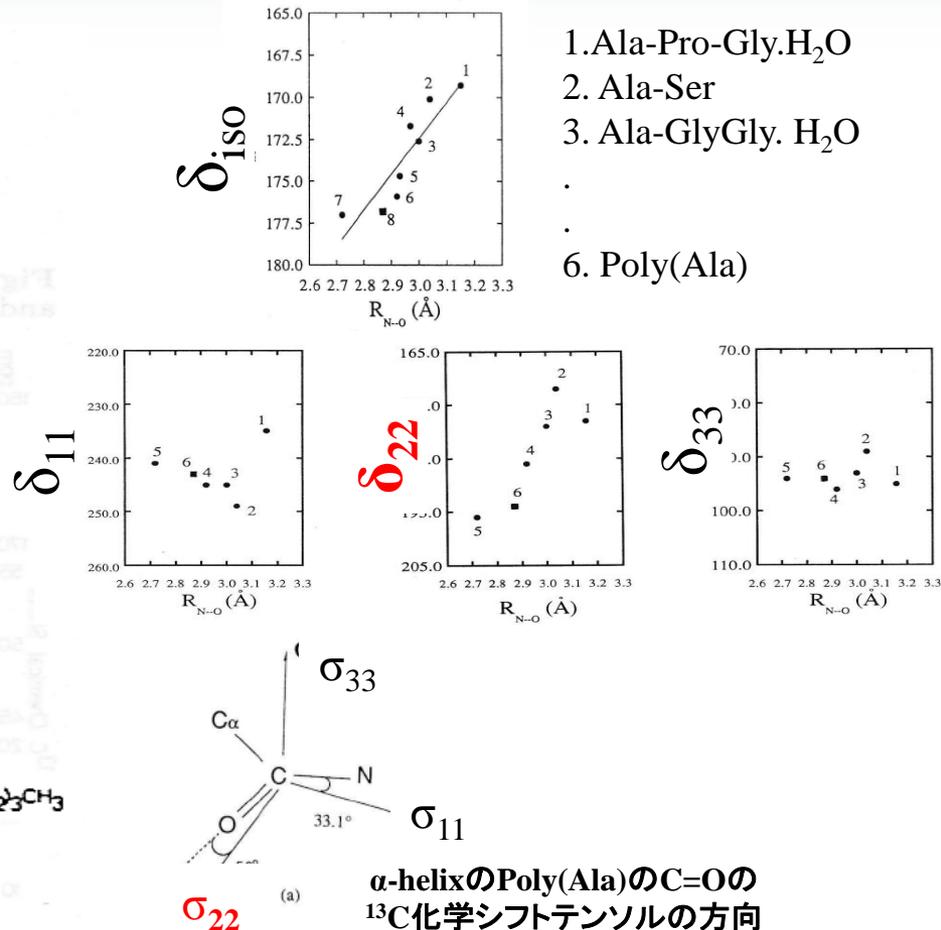


ペプチドのコンホメーション解析

^{13}C CP-MAS spectra of Poly-L-Ala



N...O水素結合長と ^{13}C 化学シフトの関係



Saitô, H. *et al.*, *Macromolecules*. **16**(7), 1050-1057 (1983).

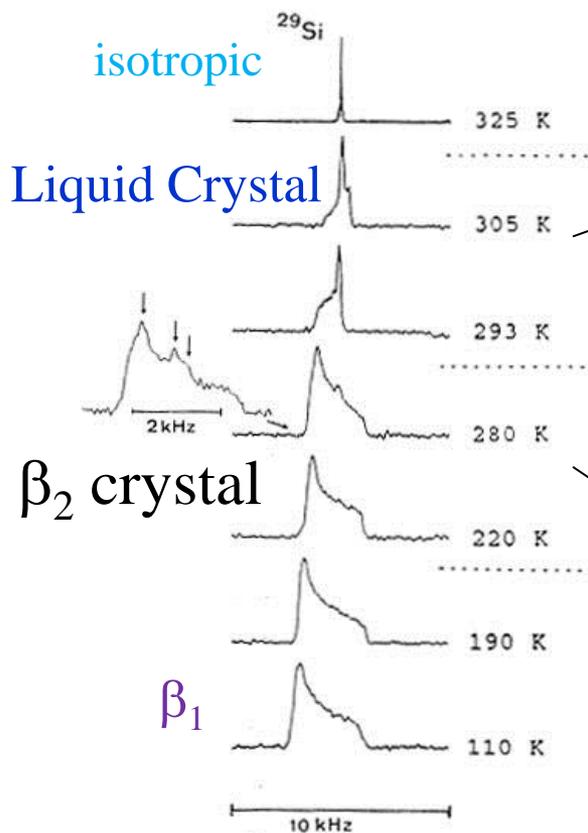
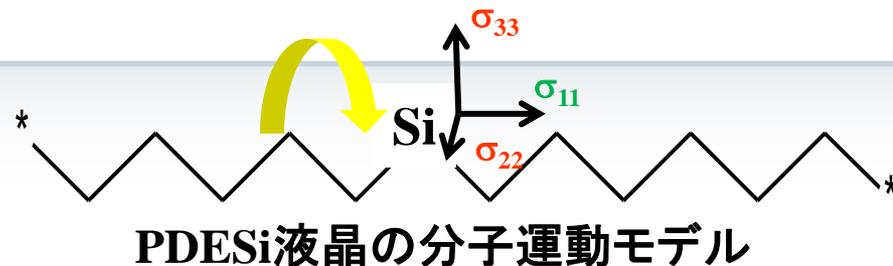
Asakawa, N. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (9), 3261-3265 (1992).

化学シフト異方性を用いた研究例2

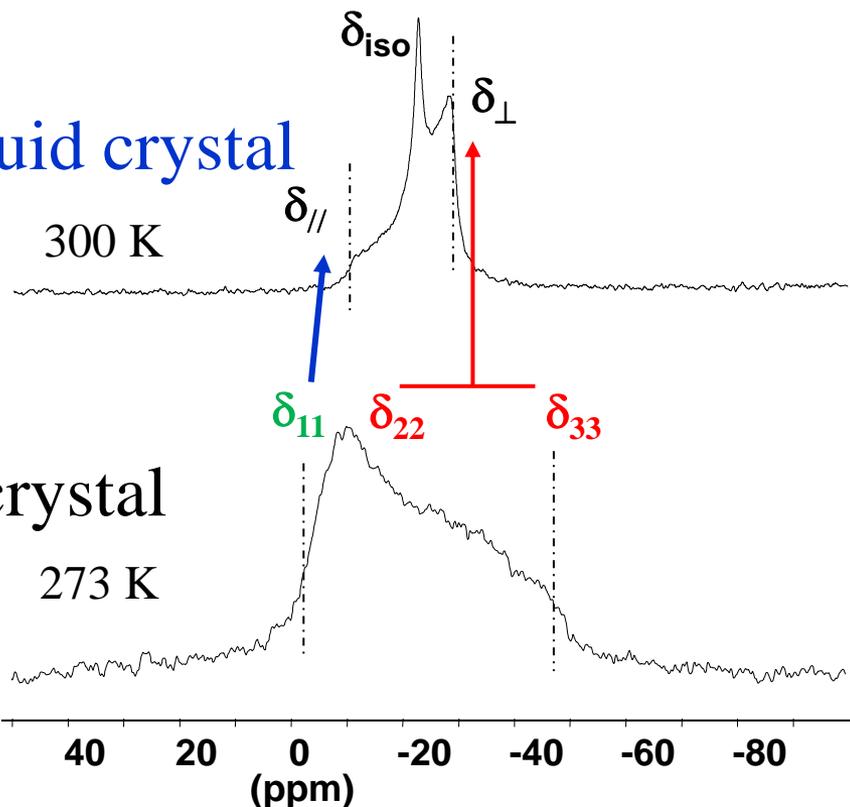


液晶の異方的運動の解析

Polydiethylsiloxane(PDESi)の ^{29}Si NMR



Liquid crystal

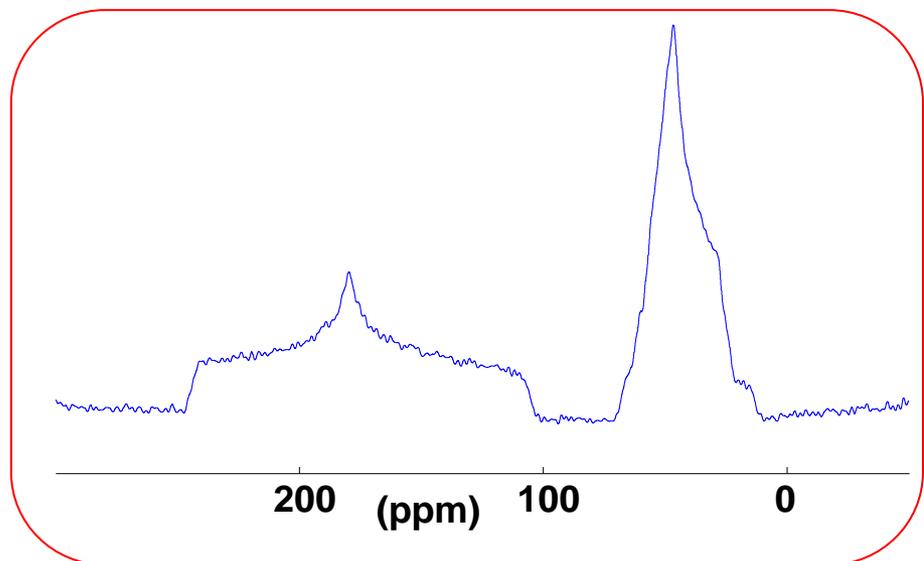


powder patternの測定について



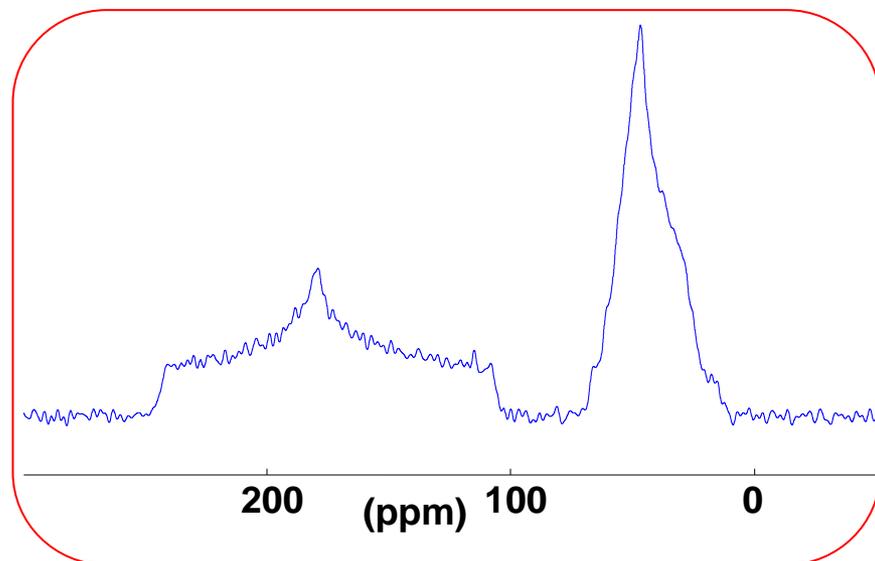
Powder Patternの測定でベースラインがまっすぐにならない場合、echo pulseを用いると改善されます。

^{13}C CP-Static Spectra of Gly



Echo無

(PULPROG: cp, DIGMOD: digital, DE:20us)



Echo有

(PULPROG: cphahn, DIGMOD: digital)

CSA(化学シフト異方性)の基礎知識1



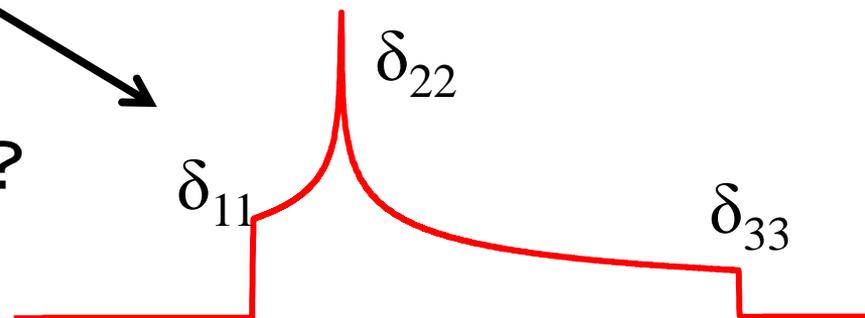
CSAのパラメーターは大きく3種類の定義があります。

Sola (SOLid Lineshape Analysis)内でHaeberlenを選択した際のパラメーター

CSA		<input checked="" type="radio"/> Haeberlen <input type="radio"/> IUPAC <input type="radio"/> Herzfeld-Berger	
Parameters			
<input checked="" type="checkbox"/> Iy	522170.7	<input checked="" type="radio"/>	⇒ピーク強度
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{iso})$	176.4 ppm	<input type="radio"/>	⇒等方性化学シフト
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{CSA})$	75.0 ppm	<input type="radio"/>	⇒化学シフト異方性
<input checked="" type="checkbox"/> $\eta(\text{CSA})$	1.0 0. - 1.	<input type="radio"/>	⇒非対称定数
<input checked="" type="checkbox"/> LB	10 Hz	<input type="radio"/>	⇒ラインブロードニング
<input checked="" type="checkbox"/> GB	0	<input type="radio"/>	⇒ローレンツ/ガウス
Integral	605086718.84	<input type="radio"/>	

Powder Patternスペクトル

どんな関係？
どう変換する？



Haeberlen-Mehring-Spiess法

Mehring, M.: "High Resolution NMR in solids", Springer, Berlin, (1983).

$$\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$$

⇒ $\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$ の平均が δ_{iso}

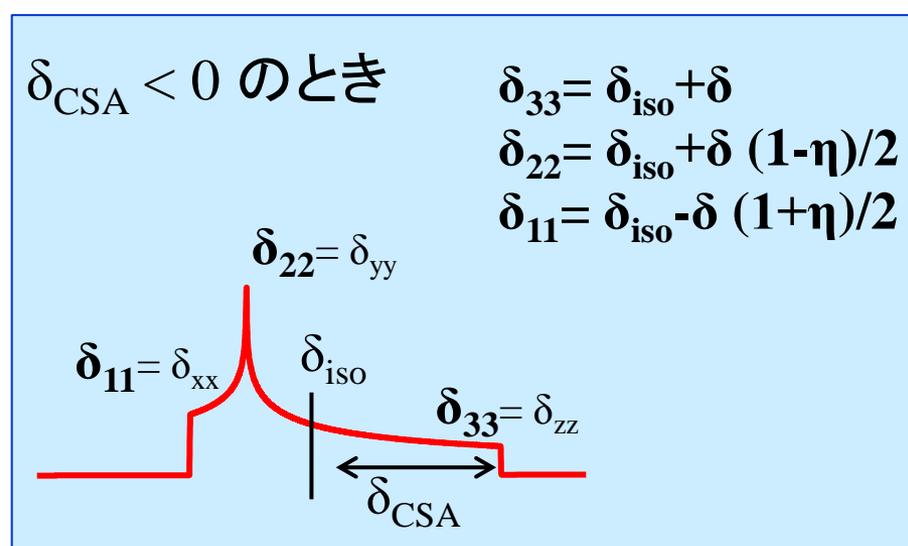
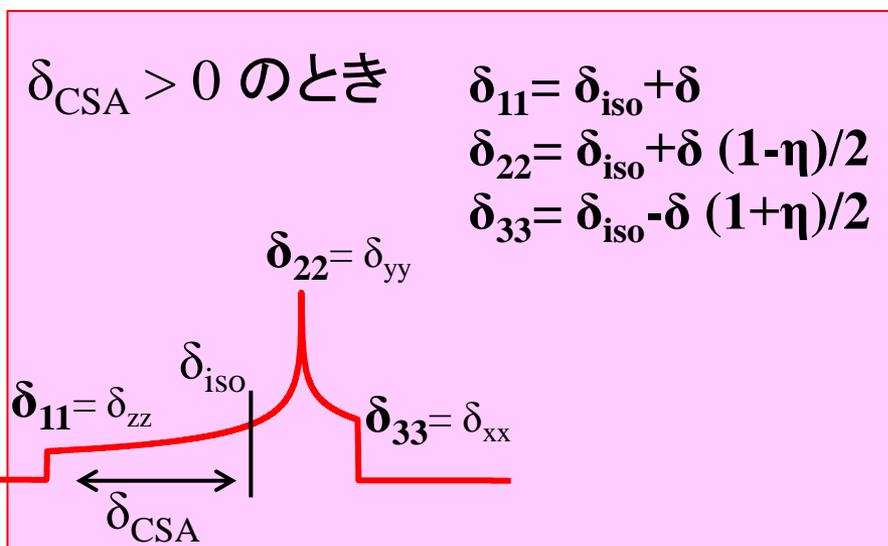
$$|\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{yy} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{xx} - \delta_{\text{iso}}| \Rightarrow \delta_{\text{iso}} \text{ から最も離れているのが } \delta_{zz}$$

$$\delta_{\text{CSA}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$$

⇒ Anisotropy

$$\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / \delta_{\text{CSA}} \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

⇒ Asymmetry



CSAの基礎知識 3



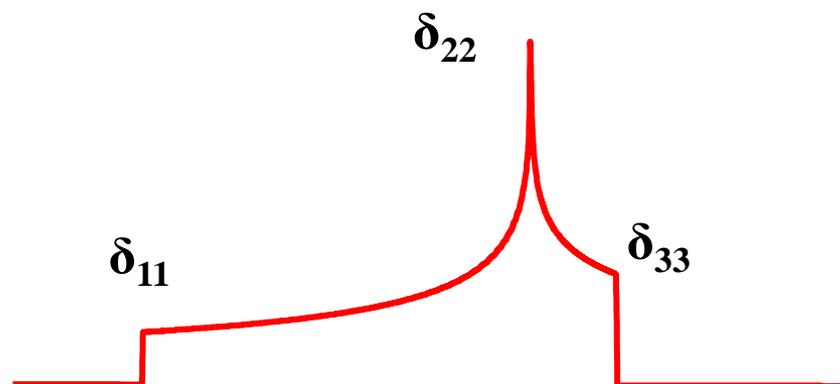
IUPAC法

Mason, J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2**, 285(1993).

$$\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3 \Rightarrow \delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33} \text{の平均が} \delta_{\text{iso}}$$

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33} \Rightarrow \delta_{11} \text{が最も高周波(低磁場)側}$$

Model		CSA Options		
CSA		<input type="radio"/> Haeberler	<input checked="" type="radio"/> IUPAC	<input type="radio"/> Herzfeld-Berger
Parameters				
<input checked="" type="checkbox"/>	ly	388490.4	<input type="checkbox"/>	
<input checked="" type="checkbox"/>	δ(iso)	180.494	ppm <input type="checkbox"/>	
	δ(11)	245.98	ppm <input type="checkbox"/>	
	δ(22)	159.21	ppm <input type="checkbox"/>	
	δ(33)	136.29	ppm <input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>	LB	30	Hz <input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>	GB	0.5	<input type="checkbox"/>	
	Integral	331445862.03	<input type="checkbox"/>	



CSAの基礎知識 4

Herzfeld-Berger法



Herzfeld, J.; Berger, A. E. *J. Chem. Phys.* **73**, 6021 (1980).

$$\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$$

⇒ $\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$ の平均が δ_{iso}

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$$

⇒ δ_{11} が最も高周波(低磁場)側

$$\Omega = \delta_{11} - \delta_{33} \quad (\Omega \geq 0)$$

⇒ Span

$$\kappa = 3(\delta_{22} - \delta_{\text{iso}})/\Omega \quad (-1 \leq \kappa \leq 1)$$

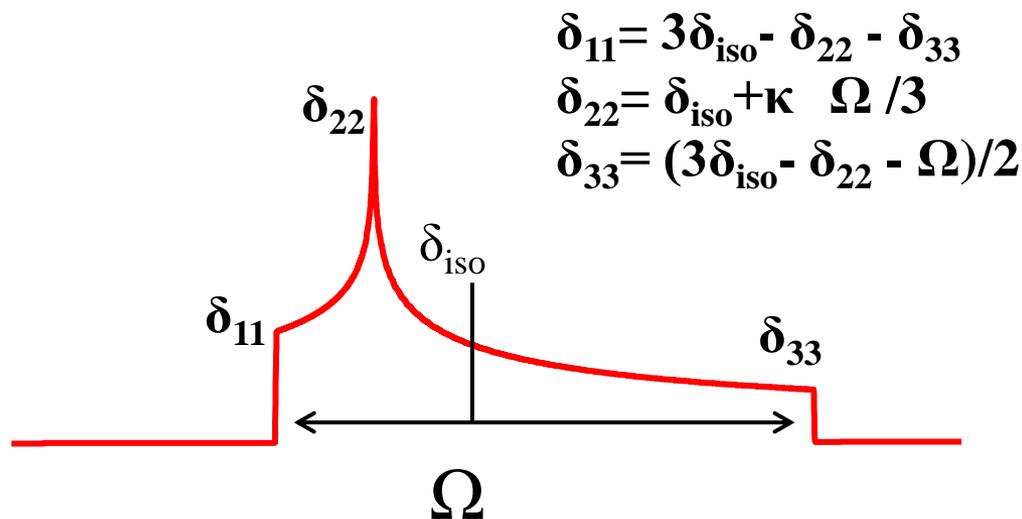
⇒ Skew

Model CSA Options

CSA Haeberlen IUPAC Herzfeld-Berger

Parameters

<input checked="" type="checkbox"/> Iy	388490.4		<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{iso})$	180.494	ppm	<input type="checkbox"/>
Ω	109.69	ppm	<input type="checkbox"/>
κ	-0.58	ppm	<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> LB	30	Hz	<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> GB	0.5		<input type="checkbox"/>

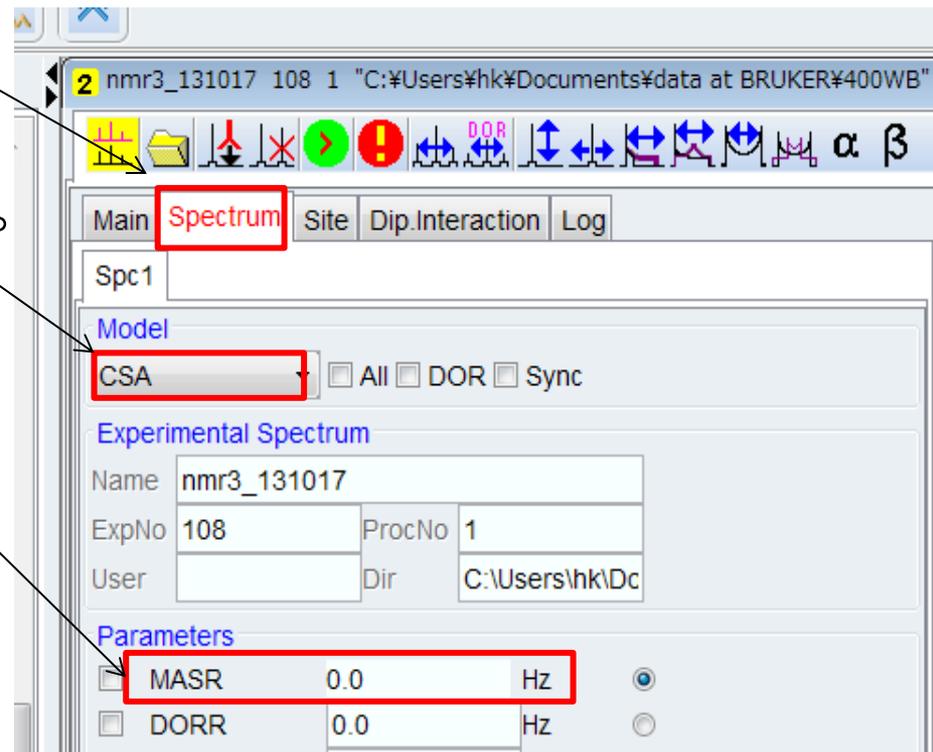


ピーク・フィッティングの実際1



powder patternのフィッティングによるCSAの算出1 (spectrum)

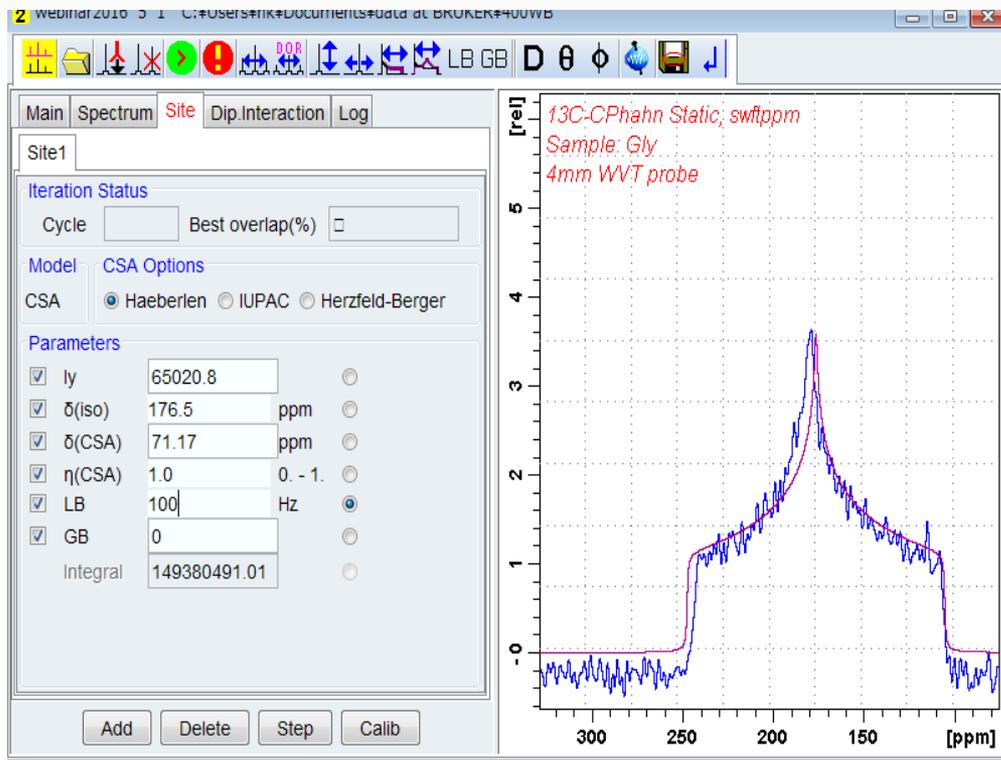
1. Powder patternスペクトルを表示させ、solaを立ち上げます。
2. スペクトル・タブをクリック
3. Modelで”CSA”を選択
4. ParametersのMASRに”0”を入力する。



ピーク・フィッティングの実際1



powder patternのフィッティングによるCSAの算出2 (site)



- ①  ボタンを押し、fittingを行うSite1を表示します。
- ②  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしピークの位置にSite1を持っていきます
- ③  ボタンを左クリックしたままマウスを上下に動かしSite1の強度を調整します
- ④  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしSite1の δ_{CSA} を調整します。
- ⑤  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしSite1の η_{CSA} を調整します。

ピーク・フィッティングの実際1



powder patternのフィッティングによるCSAの算出3 (Curve fitting)

webinar2016 5 1 "C:\Users\%hk%\Documents\data at BRUKER\400WB"

13C-CPHahn Static, swftppm
Sample: Gly
4mm WVT probe

ボタンを押すとfitting
が始まります。

数値を固定したときには
チェックを外します

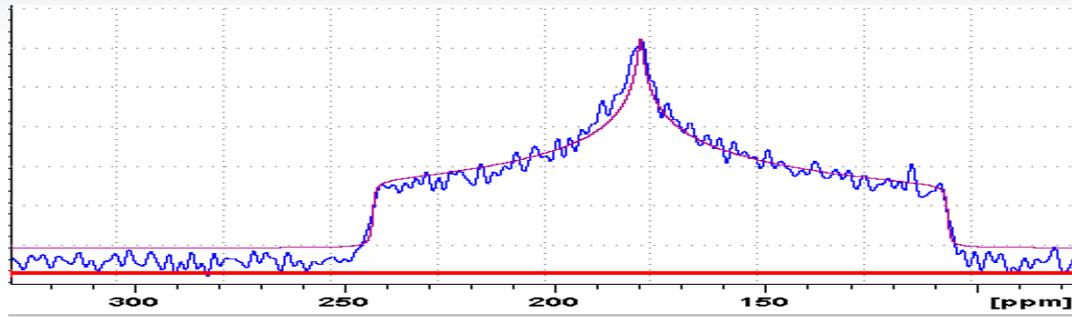
Parameter	Value	Unit	Fixed
ly	66632.7		<input checked="" type="checkbox"/>
δ(iso)	176.287	ppm	<input type="checkbox"/>
δ(CSA)	-69.92	ppm	<input type="checkbox"/>
η(CSA)	0.91	0. - 1.	<input type="checkbox"/>
LB	89.5571	Hz	<input checked="" type="checkbox"/>
GB	0		<input type="checkbox"/>
Integral	145400196.28		<input type="checkbox"/>

300 250 200 150 [ppm]

ピーク・フィッティングの実際1



powder patternのフィッティングによるCSAの算出4 (3つの定義による表示)



Main Spectrum Site Dip.Interaction Log

Site1

Iteration Status
Cycle 200 Best overlap(%) 70.2

Model CSA Options
CSA Haeberlen IUPAC Herzfeld-Berger

Parameters

<input checked="" type="checkbox"/> Iy	66586.6	<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{iso})$	176.285	ppm <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{CSA})$	-69.92	ppm <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> $\eta(\text{CSA})$	0.91	0. - 1. <input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> LB	90	Hz <input checked="" type="radio"/>
<input type="checkbox"/> GB	0	<input type="checkbox"/>
Integral	145395065	<input type="checkbox"/>

Main Spectrum Site Dip.Interaction Log

Site1

Iteration Status
Cycle 200 Best overlap(%) 70.2

Model CSA Options
CSA Haeberlen IUPAC Herzfeld-Berger

Parameters

<input checked="" type="checkbox"/> Iy	66586.6	<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{iso})$	176.285	ppm <input type="checkbox"/>
$\delta(11)$	243.07	ppm <input type="checkbox"/>
$\delta(22)$	179.42	ppm <input type="checkbox"/>
$\delta(33)$	106.37	ppm <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> LB	90	Hz <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> GB	0	<input type="checkbox"/>
Integral	145395065	<input type="checkbox"/>

Main Spectrum Site Dip.Interaction Log

Site1

Iteration Status
Cycle 200 Best overlap(%) 70.2

Model CSA Options
CSA Haeberlen IUPAC Herzfeld-Berger

Parameters

<input checked="" type="checkbox"/> Iy	66586.6	<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> $\delta(\text{iso})$	176.285	ppm <input type="checkbox"/>
Ω	136.7	ppm <input type="checkbox"/>
κ	0.07	ppm <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> LB	90	Hz <input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> GB	0	<input type="checkbox"/>
Integral	145395065	<input type="checkbox"/>

ピーク・フィッティングの実際2



ssbのフィッティングによるCSAの算出1 (spectrum)

1. solaを立ち上げます。

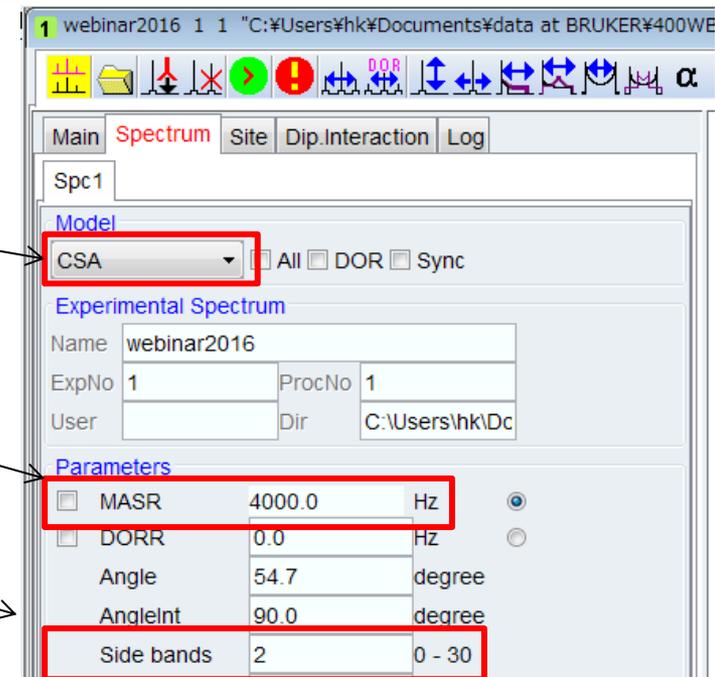
2. Modelで”CSA”を選択

ParametersのMASRに回転数を入力する。

Side bandsにssbの数(片側)を入力する。

3.  をクリック。

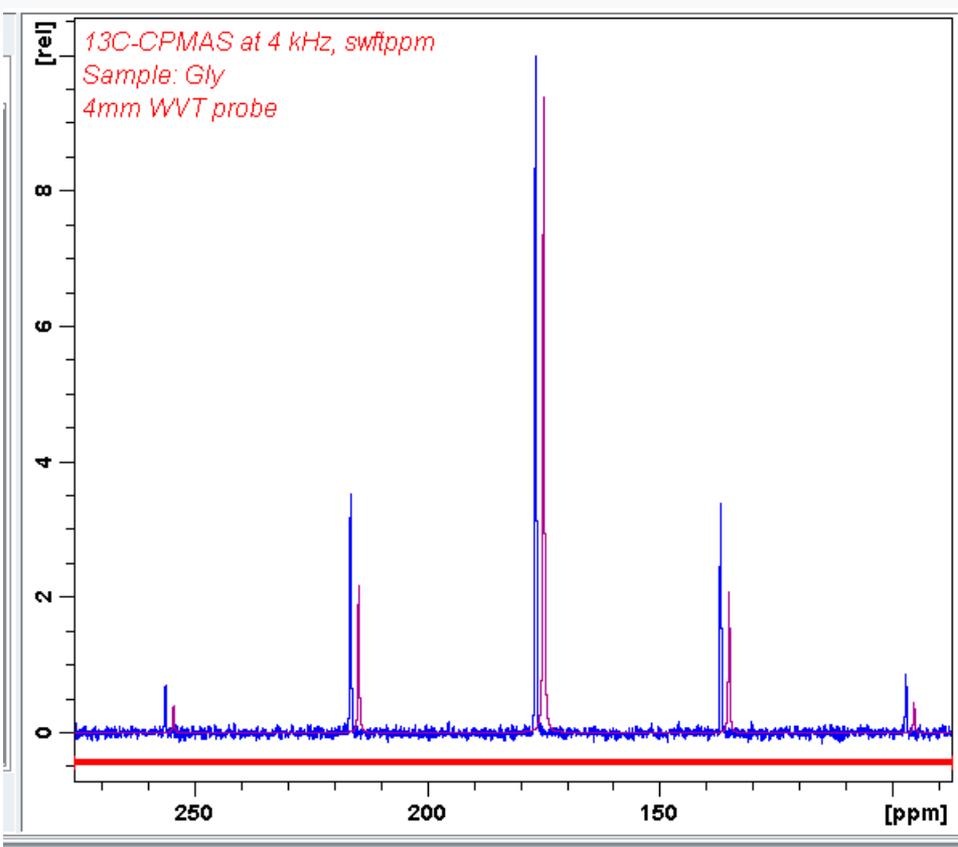
(シミュレーション・スペクトル(赤)を表示)



ピーク・フィッティングの実際2



ssbのフィッティングによるCSAの算出2 (site)

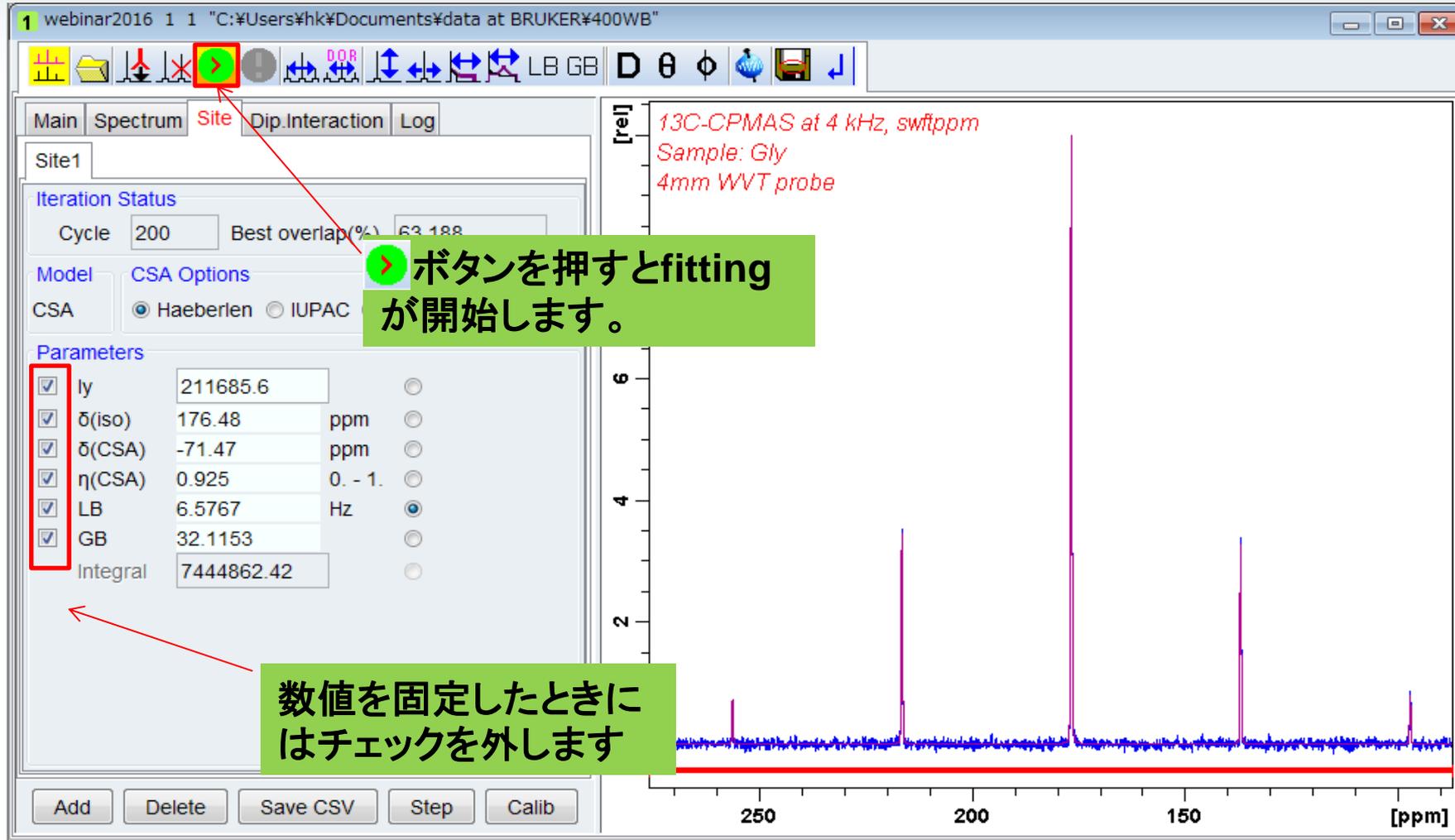


- ①  ボタンを押し、fittingを行うSite1を表示します。
- ②  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしピークの位置にSite1を持っていきます
- ③  ボタンを左クリックしたままマウスを上下に動かしSite1の強度を調整します
- ④  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしSite1の δ_{CSA} を調整します。
- ⑤  ボタンを左クリックしたままマウスを左右に動かしSite1の η_{CSA} を調整します。

ピーク・フィッティングの実際2



ssbのフィッティングによるCSAの算出3 (Curve fitting)



まとめ & 謝辞



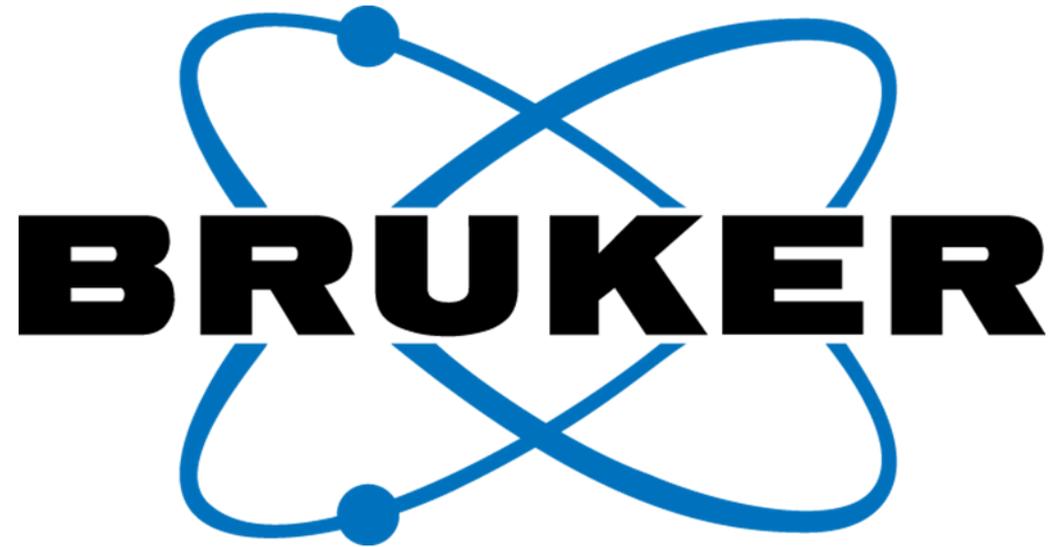
■まとめ

スペクトル・フィッティングから、

1. 化学シフト(等方性、異方性)や四極子結合定数、非対称パラメーター、シグナル強度、半値幅等を見積もることができます。
2. 重なりあうシグナルを分離し、上記パラメーターを正確に求めることができます。
3. スペクトル間の差を上記パラメーターで定量的に議論することができます。

■謝辞

化学シフト異方性(CSA)を用いた研究例の紹介では
元群馬大学教授 莊司顯先生にご協力いただきました。



www.bruker.com

Would you like to learn more? Contact a customer service representative.