

# 高速試料回転における強 / 弱 RF パルスの利用

芦田 淳 (バリアンテクノロジーズジャパン)

High / Low Power RF with Ultra Fast Sample Spinning.  
Jun Ashida (Varian Technologies Japan Ltd.)

Small rotor is very effective for solid state NMR to obtain high resolution spectra because of not only the capability of fast sample spinning at magic angle but also the ability of strong RF pulse irradiation. For crystallized sample, such as pharmaceutical compounds, 200kHz proton CW decoupling is still not enough to completely decouple  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  heteronuclear dipolar interaction. However, recently it was investigated that low power decoupling is much more efficient than high power decoupling at  $>50\text{kHz}$  sample spinning. In this presentation, some applications of strong and weak RF pulse under ultra fast sample spinning using 1.2mm $\phi$  UltraFast MAS<sup>TM</sup> probe are shown.

## 【緒言】

固体試料と溶液試料の違いは運動性である。固体 NMR が溶液 NMR と比較して一般的に低分解能なのは、試料の運動性が低いので異方的な相互作用が平均化されずスペクトルにそのまま反映されるためである。従って、固体高分解能 NMR スペクトルを得るためには、双極子相互作用や化学シフト相互作用の異方性成分を小さくすることが要求される。

高出力  $^1\text{H}$  decoupling は、 $^1\text{H}$ -X 異種核間双極子相互作用を平均化するための手法として有機試料において広く使われており、マジック角試料回転(MAS)と併用されることが多い。特に結晶化度の高い薬剤試料などの固体  $^{13}\text{C}$  NMR 測定では、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  間双極子相互作用を切るためには、通常 200kHz 以上もの非常に強い  $^1\text{H}$  decoupling 強度を必要とする。しかし一般的に普及している 3mm 程度の径のローターを用いると 150kHz 程度が限界であり、まだまだ十分とはいえない。

近年、直径 1~2mm と今までよりも小さな試料管を用いて、さらなる高速回転を行うプローブが開発されている[1-3]。このような微小ローターの利点は、50kHz 以上もの超高速回転が可能だけでなく、サンプルコイルの径が小さいのでより強いパルスをより小さな電力で照射することである。超高速 MAS 下での  $^{13}\text{C}$  NMR 測定では逆に、むしろ弱い  $^1\text{H}$  decoupling の方が有効な場合もあるという報告もなされている[4,5]。

本発表では、1.2mm $\phi$  のローターを用いて、さまざまな RF 強度でのスペクトルの振る舞いを調べた。このプローブでは試料の入ったローターを 60kHz で回転させ、 $^1\text{H}$  decoupling は 278kHz を照射することが可能である。

## 【実験】

実験は Varian NMR System 600MHz と 1.2mm $\phi$  T3 HXY Ultra Fast MAS プローブを用いた。

---

固体 NMR 高速試料回転

あしだ じゅん

## 【結果と考察】

アダマントンを用いた $^1\text{H}$ と $^{13}\text{C}$ のパルス幅調整の結果を図1に示す。 $^1\text{H}$ 側が100Wの入力で450kHz、 $^{13}\text{C}$ 側が180Wの入力で320kHzのRFパルスを照射することができた。また、わずか38Wの入力でプローブスペックの278kHzもの $^1\text{H}$  decouplingを照射することが可能である。

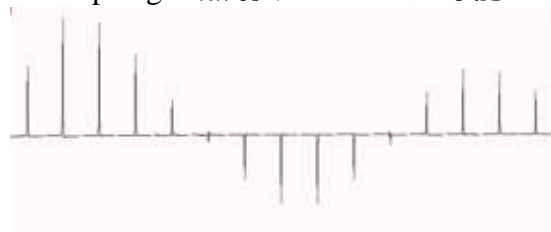


Fig.1(a)  $^1\text{H}$  pulse nutation of adamantane from 0.2 $\mu\text{s}$  to 3.0 $\mu\text{s}$  (left to right) at 100W.



Fig.1(b)  $^{13}\text{C}$  pulse nutation of adamantane from 0.2 $\mu\text{s}$  to 4.0 $\mu\text{s}$  (left to right) at 180W.

次に、超高速MAS下における $^1\text{H}$  decoupling強度と $^{13}\text{C}$  スペクトルの分解能の相関を調べた。図2に試料回転速度60kHzにおけるCWおよびXiX  $^1\text{H}$  decoupling強度とグリシンのメチン炭素のピーク強度の相関図を示す。ピークの積分値は一定なので、ピーク強度が大きいほど線幅が細いことを示している。CW decouplingでは278kHzの非常に強いRFを照射するよりも、むしろ30kHz程度(約500mWの出力)の弱いRFを照射する方が分解能が高いことがわかる。またXiX decouplingでは中程度の強度のRFで、CW decouplingでの最高値よりもさらに高分解能になることがわかる。当日のポスターでは、運動性の高いエラストマー試料への応用や、TPPM[6]やXiX[7,8]などの変調 decoupling を用いた場合とのより詳細な比較も行う予定である。

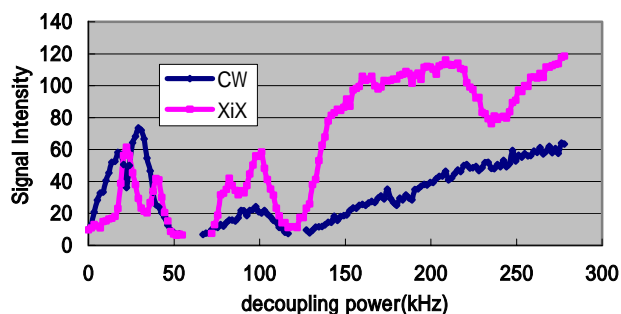


Fig.2  $^1\text{H}$  decoupling field dependence of  $^{13}\text{C}$  CPMAS signal Intensity for Glycine  $\text{CH}_2$  carbon

## 【参考文献】

1. A. A. Palmer, M. Cormos, C. E. Bronnimann, and S. Hafner, 47<sup>th</sup> ENC, Pacific Grove (2006)
2. A. Samoson, T. Tuherm, J. Past, A. Reinhold, T. Anupöld, and I. Heinmaa, *Topics in Current Chemistry*, **246**, 15-31 (2004)
3. K. Yamauchi, and T. Asakura, *Chem. Lett.*, **35**, 426-427 (2006)
4. M. Ernst, A. Samoson, and B. H. Meier, *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 293-302 (2001)
5. M. Kotecha, N. P. Wickramasinghe, and Y. Ishii, *Magn. Reson. Chem.*, **45**, S221-230 (2007)
6. A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, and R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6951-6958 (1995)
7. A. Detken, E. H. Hardy, M. Ernst, and B. H. Meier, *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 298-304 (2002)
8. J. Ashida, and T. Asakura, *J. Magn. Reson.*, **165**, 180-183 (2003)