重水素溶媒に不溶な試料に対する 1H-NMR 測定の試み

泉水仁

熊本大学工学部技術部

1. NMR の紹介

熊本大学では部局毎に目的に応じた NMR を所有しているが､そのうち私が管理している NMR を図 1 に示す。Varian 製 Unity INOVA400(以下、当 NMR)で、液体プローブ(5mm 管用)、ナノプローブ(1H 用, 多核用)、固体プローブの計 4 種類を所有している。他に、JEOL 製 JNM-EX400 が汎用測定目的(1H, 13C)で使用されているため、当 NMR では主にナノプローブ、固体プローブを用いた測定が目的で使用されている。

図 1　NMR の概観(Varian Unity INOVA400)

2. ナノプローブの性能

当 NMR のナノプローブ、固体プローブで使用されるサンプル管を図 2 に示す。液体プローブを用いた場合、通常 0.6～0.7ml の試料溶液が必要であるのに対して、ナノプローブ(図 2 の右から 2 番目)を用いた場合は約 40μl と極めて少量での測定が可能である。なお、固体プローブ(図 2 の一番右)の場合は、100～200mg 程度の試料をサンプル管に詰めて測定している。ナノプローブ、固体プローブの場合は、図 3 のようにサンプル管を斜め(54.74 度)に挿入して高速回転を行っている(Magic Angle Spinning(MAS)と呼ぶ)。

同じサンプルを液体プローブとナノプローブで測定した 1H-NMR スペクトルを図 4 に示す(サンプル：0.5%-けい皮酸エチル in $CDCl_3$、回転数：16Hz(液体プローブ), 2kHz(ナノプローブ)、積算回数：16 回)。使用量は 5mm 管に比べて約 1/20 だが、見た目の測定感度は殆ど変わらないため、微量試料に対して非常に大きな力を発揮する。

図 2　サンプルチューブ

図 3　サンプルチューブの挿入

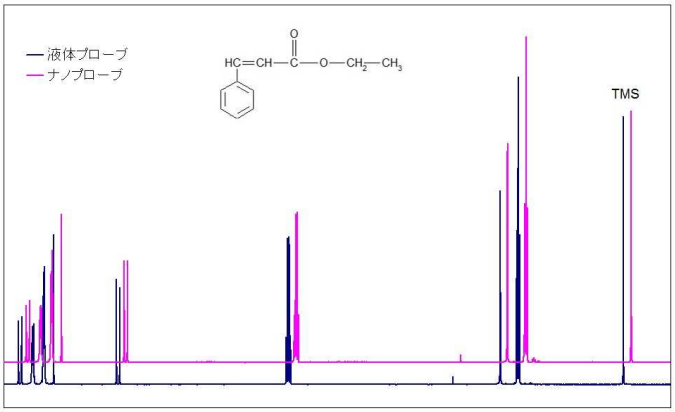

図 4 ナノプローブと液体プローブの測定感度比較(0.5%-けい皮酸エチル in $CDCl_3$)

3. 重水素溶媒に不溶な試料に対する 1H-NMR 測定時の問題点とその対策

最近は様々な重水素溶媒が試薬メーカー等から販売され、試料に対して適切な重水素溶媒を選択することが出来るようになったが、例えば ODS カラム充填剤のように、重水素溶媒に溶解しないために測定できないケースが多々見られた。固体 NMR では分子運動が制限されるため、化学シフト異方項と双極子相互作用により線幅が広がり、13C, 29Si は測定できても、化学シフト幅が狭いために高い分解能を要求される 1H は測定できなかった。そこで、当 NMR では、ナノプローブを用いて 1H-NMR 測定が行われている。その方法を以下に示す。

試料と重水素溶媒を混合した状態でサンプル管に導入し、ナノプローブで測定を行った(回転数：2kHz、積算回数：64 回)。MAS により化学シフト異方項の、懸濁状態にすることで双極子相互作用の軽減ができ、重水素溶媒に不溶な 1H-NMR の測定ができた。その測定例を図 5 に示す。この試料の場合は、スピン結合によるシグナルの分裂までは確認できなかったが、帰属をするには十分な線幅を得られた。

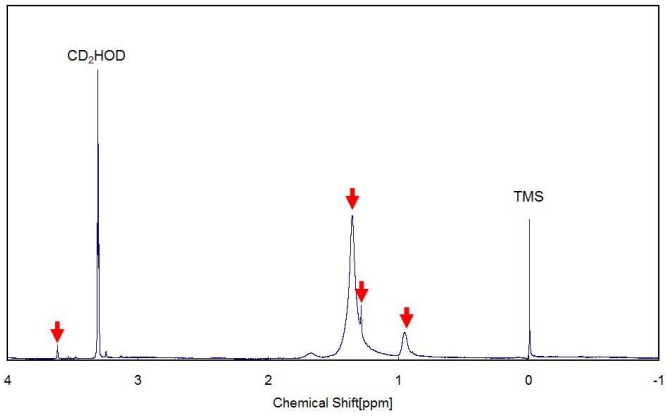

図 5 測定例(↓がサンプル由来のピーク)

4. まとめ

一般的に固体での 1H-NMR には、CRAMPS や高磁場マグネットと数 10kHz の MAS を併用した測定法が挙げられるが、前者は分解能が低く、後者は高価あるいは特殊な装置類を必要とする。しかしながら本法では、分解能では液体 1H-NMR には及ばないものの、現状の装置構成で高い分解能での 1H-NMR 測定が実現できた。そのため、今後も本測定の需要が増えていくと予想される。