

固体 NMR によるこれまでの測定実績の報告

泉水 仁*¹

*¹ 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。その中で私が管理している NMR を図 1 に示す。2001 年 3 月に導入された Varian(現 Agilent Technology)製の Unity INOVA400(以下、当 NMR)で、9.4T(¹H で 400MHz)の磁場を持つ。また、汎用的に用いられる 5mm 管用液体プローブの他、数十 μ L という極少量のサンプルを測定するナノプローブ、そして今回紹介する固体プローブの計 3 種類のプローブを所有し、様々な測定に対応できるように管理している。



図 1 NMR の外観

2. 固体プローブの特徴及び測定実績

当 NMR で所有しているサンプル管を図 2 に示す。固体 NMR において汎用的に用いられる CP-MAS 用のプローブで、サンプル管の外径は 7mm、容積は約 200 μ L で 7.2kHz まで回転でき、通常 100~200mg を測定に使用する。また、図 2 のように斜めに挿入して高速回転させることが特徴である。導入から約 10 年経過しており、近年は当 NMR 以上の性能を持つ装置が市場に多く出回っているが、¹³C や ²⁹Si の CP-MAS を測定するには十分な性能を有している。



図 2 固体プローブ用サンプル管及びプローブへの挿入

過去 5 年間で使用された測定方法及びその件数の内訳を表 1 に示す。最近では液体 NMR での利用者が増える一方で固体 NMR の利用者は減少傾向ではあるが、CP-MAS 以外での分析依頼を度々受けるようになり、測定幅が広がっている。次節以降にそれぞれの測定法等について報告する。

表 1 過去 5 年間の固体 NMR 測定実績

核種・測定法	H18 年度	H19 年度	H20 年度	H21 年度	H22 年度*
¹³ C CP-MAS	32	39	84	27	19
²⁹ Si CP-MAS	4	22	38	4	5
¹³ C CP-MAS T ₁	0	1	11	0	2
²⁹ Si DD-MAS	0	0	2	14	0
その他固体	4(¹ H MAS)	0	0	1(²⁷ Al MAS) 4(³¹ P CP-MAS)	2(¹ H MAS)
ナノ	89	107	140	78	23
液体	23	29	128	228	205

※ H22 年度は H22 年 9 月までの実績

3. ^{13}C , ^{29}Si 及び ^{31}P CP-MAS

NMR は当初、重水素溶媒に試料を溶解して測定を行う、いわゆる"液体 NMR"が主流で、"固体 NMR"では、化学シフト異方項や双極子相互作用といった、液体 NMR では見られない相互作用によってシグナルのブロード化が起り、分析には適さなかった。これらの相互作用を消去するために、CP と MAS を併用した測定法が開発された。

CP(交差分極)とは、ある 2つの核種間で磁化の交換を行うことであり、例えば磁化の希薄な ^{13}C と豊富な ^1H の間で交換を行うことにより、 ^{13}C の感度が向上する。加えて、一般的に緩和時間は ^1H のほうが ^{13}C より短いため、積算効率が向上する。

MAS(マジックアングルスピニング)とは、図 2 のように試料を斜め(54.74 度)に傾けて高速回転することにより、化学シフト異方項を消去する技術である。なお、CP-MAS では交差分極及び MAS の技術に加えて、データ取込時に高出力の ^1H デカップリングパルスを照射することにより双極子相互作用を消去している(DD(双極子デカップリング)という)。

^{13}C CP-MAS スペクトルの一例を図 3 に示す(測定時間: 14 時間)。サンプルや充填量にも拠るが、 ^{13}C の場合は 6 時間、 ^{29}Si の場合は 14 時間測定を行えば、解析に十分なシグナル強度を得られる。但し、CP-MAS は官能基によってシグナルの強度が変化するため、 ^1H 液体 NMR でよく利用されている積分値による定量が出来ない。そのため CP-MAS では、各ピークの化学シフト位置による官能基の同定が目的で利用されている。

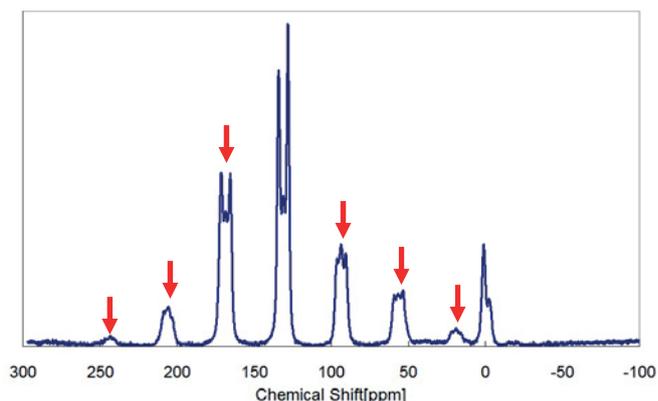


図 3 ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル
(↓はスピニングサイドバンド)

4. ^{29}Si DD-MAS

CP-MAS では積分値による定量はできないが、交差分極を行わず、双極子デカップリングと MAS を併用した方法では、原理的に定量ができる。図 4 に同じサンプルを DD-MAS 及び CP-MAS で測定した ^{29}Si NMR スペクトルを示す(測定時間: 約 7 時間)。DD-MAS の場合は、緩和時間が観測核に依存されるため、 ^{29}Si のように非常に長い緩和時間を持つ核種の場合は、解析に十分なシグナル強度を得るためには相当長い測定時間を必要とする。また、核種によってはプローブ由来のピークを検出することもある。そのため、CP-MAS でも定量ができないか調査し、ある方法にて可能なことが分かった。詳細については、研究会にて報告する。

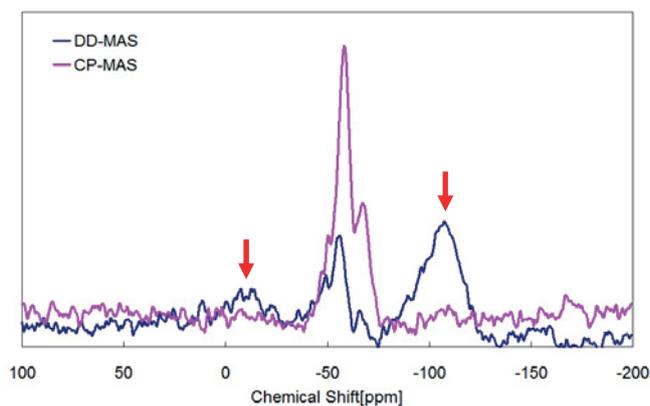


図 4 ^{29}Si DD-MAS 及び CP-MAS NMR スペクトル
(↓はプローブ由来のピーク)

5. ^{13}C CP-MAS T_1

分子運動の解析において T_1 (縦緩和時間)の測定は重要で、固体 NMR でも CP-MAS を活用した T_1 測定が可能である。 ^{13}C CP-MAS T_1 測定の一例を図 5 に示す(サンプル: アダマンタン)。構造や分子量等により T_1 の値が変化するため、測定することによって分子構造解析に一役買うことができる。

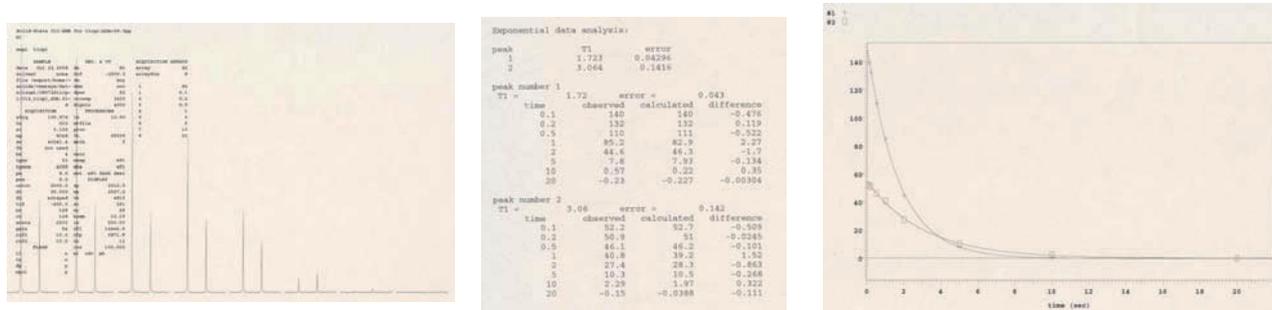


図 5 ^{13}C CP-MAS T_1 測定(左からスペクトル、解析結果、各ピークのグラフ表示)

6. ^1H 及び ^{27}Al MAS

^1H 固体 NMR 測定の依頼があったため、MAS で測定を試みた。その測定例を図 6 に示すが、1ppm 付近のアダマンタンの 2 本のピークが重なって出てしまっている。 ^1H 同士の双極子相互作用が強く働くために、MAS のみでは消去できなかったと考えられる。 ^1H の固体 NMR では主に CRAMPS 法や Solid echo 法が用いられるが、Solid echo 法について現在調査中である。

同様に、 ^{27}Al 固体 NMR 測定の依頼があったため、MAS で測定を試みた(図 7、サンプル: $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。 ^{27}Al の天然存在比は 100% で比較的容易に測定できるため、無機材料の分析等で多く活用されている。しかしながら、0ppm 付近のメインピークの両端に小さなスピニングサイドバンドが広範囲にわたって検出されてしまった。これは、双極子相互作用及び、核スピン定数が $1/2$ を超える核種に発生する"四極子相互作用"の影響と考えられる(^{27}Al は $5/2$)。そのため、現状では官能基の同定以上の解析は難しいと思われる。なお、核スピン定数が $1/2$ を越える核種に関しては MQMAS 法が用いられているが、当 NMR ではその機能を有していない。

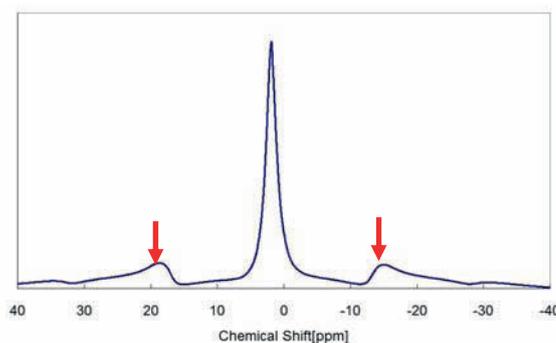


図 6 ^1H MAS NMR スペクトル
(↓はスピニングサイドバンド)

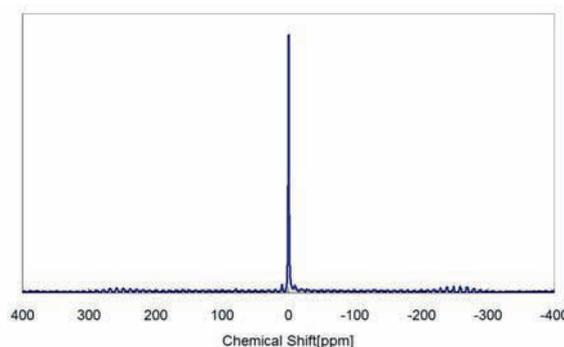


図 7 ^{27}Al MAS NMR スペクトル

7. まとめ

2006年に熊本大学 工学部技術部へ赴任し、NMRの保守・管理・依頼分析等の業務を担当することになってから約5年が経過したが、その間に様々な依頼分析を受けてきた。固体NMRは液体NMRに比べて歴史が浅いため、はじめは文献等も少なく測定技術の習得に大変苦労したが、先生方やメーカー技術者のご支援を受けて、いくつかの測定技術を習得し、研究にも一役買ってきた。今後も固体に限らず当NMRにてどのような測定方法が可能か、調査・実験・報告を行うことで更なる利用と研究発展に貢献していきたい。

8. 参考文献

これまでに様々な文献を参考にさせていただきましたので、その一例を以下に示します。固体NMRを勉強されるときの参考にしてください。

- <http://www.jeol.co.jp/technical/ai/nm/solid-nmr.pdf>, "固体NMR 実践編", (株)日本電子
- 林繁信、中田真一編、"チャートで見る材料の固体NMR"、講談社(1993)
- 日本化学会編、"第5版 実験科学講座 8 NMR・ESR"、丸善株式会社(2006)
- 北川進、水野元博、前川雅彦 共著、"多核種の溶液及び固体NMR"、三共出版(2008)
- Lawrence B.Aleman et.al, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 2133-2141(CP-MAS NMRを用いた定量法に関する論文)