

# ホウ素、ケイ素、リンの固体 NMR 測定法の導入

大石智博

応用分析技術系

## 1 はじめに

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) 分光法では測定核種は  $^1\text{H}$  や  $^{13}\text{C}$  が日常的にはほとんどだが、原理的には NMR 現象を示す大部分の元素について測定が可能である。そのなかでも特に、 $^1\text{H}$  と  $^{13}\text{C}$  に関しては結合状態をみるための多くの測定法が開発されており、それらの測定により試料を破壊することなく化合物の分子構造等について様々な知見を得られるため、特に有機化合物の化学構造解析には必須の分析手法となっている。また、NMR 測定では構造についての情報 (定性的な情報) だけでなく、測定条件を注意深く設定することで、量的な情報 (定量的な情報) を得ることも可能となる。

NMR 測定では通常、対象となる試料を専用の重溶媒 ( $^1\text{H}$  が  $^2\text{D}$  に置換された溶媒) に溶解させて測定するが、ここ数年は試料を固体状態のまま行う測定法についての需要が高まってきている。そのなかでユーザーからの希望により、これまで固体 NMR 測定での実績がなかったいくつかの核種・測定法について新規導入を行った。

## 2 内容

ケイ素の定量分析 ( $^{29}\text{Si- DD/MAS}$ )、リンの定量分析 ( $^{31}\text{P- DD/MAS}$ ) および定性分析 ( $^{31}\text{P- CP/MAS}$ )、ホウ素の定性分析 ( $^{11}\text{B- DD/MAS}$ ) の導入を行った。

### 2.1 ケイ素の定量分析 ( $^{29}\text{Si- DD/MAS}$ )

ケイ素についてはこれまで定性分析 ( $^{29}\text{Si- CP/MAS}$ ) を行っていたが、そのなかで定量性も知りたいとの要望が出てきたため、導入を検討した。CP/MAS (Cross Polarization/ Magic Angle Spinning) 測定法ではデータの繰り返しの取得 (積算) の間の待ち時間を短縮することができ、短時間で S/N 比 (Signal/Noise 比) の良いスペクトルを得ることができる。しかしこの測定法では、定量性に関する情報 (測定化合物中の各化学種の存在比) は失われてしまうため、化合物の構造の同定のみを行うことになる。そこで CP/MAS 測定法の代わりに DD/MAS (Dipolar Decoupling/ Magic Angle Spinning) 測定法を行った。この測定法では、核種毎に異なる緩和時間を考慮したパラメータを設定することで定量性のある測定データを得ることができる。ただし、ケイ素の場合 1 回の積算に CP/MAS の場合の 60 倍程の時間がかかるようになるため、使い分けが必要となる。

この  $^{29}\text{Si- DD/MAS}$  測定法で、依頼のあった試料と類似の、予め構造のわかっている化合物を測定したところ、測定データが構造から予想される値に一致した (データの詳細等は省略)。

### 2.2 リンの定量分析 ( $^{31}\text{P- DD/MAS}$ ) および定性分析 ( $^{31}\text{P- CP/MAS}$ )

リンについては DD/MAS および CP/MAS 測定法を導入した。それぞれの測定法で標準サンプルについて文献と一致したスペクトルが得られた (図 1) ので、現在、依頼サンプルの測定を行っている。

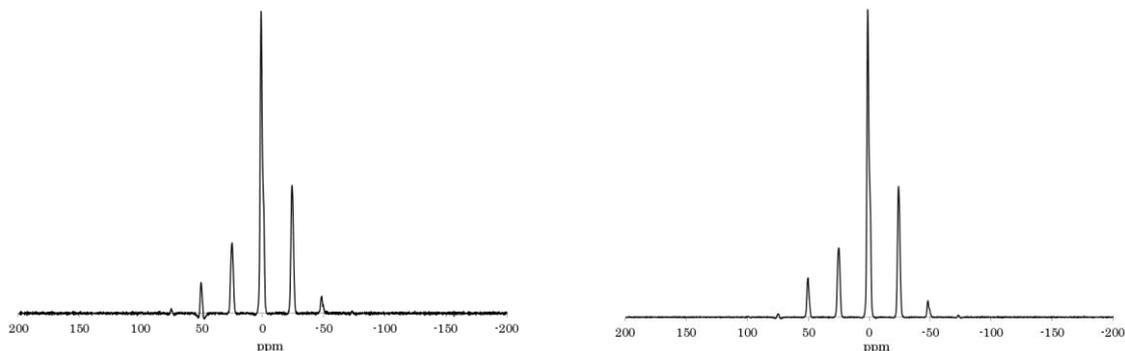


図1.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の DD/MAS スペクトル(左)および CP/MAS スペクトル(右)

### 2.3 ホウ素の定性分析 ( $^{11}\text{B}$ -DD/MAS)

ホウ素についても、DD/MAS 測定法を導入し、標準サンプルについて文献と一致したスペクトルが得られた(図2)ため、現在、依頼サンプルの測定を行っている。

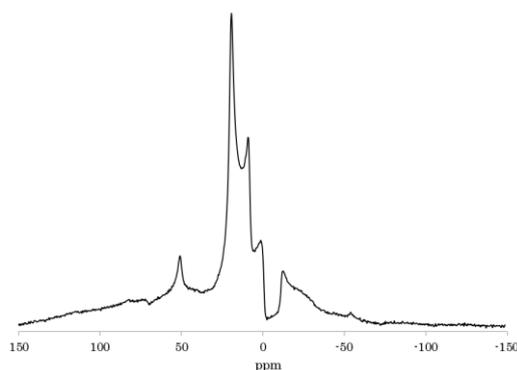


図2.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の DD/MAS スペクトル

## 3 まとめ

今回ユーザーから希望のあったいくつかの測定法について、色々な方にお話を聞いたり文献を参考にしたりしながら、導入から依頼試料の測定まで行うことができた。今後はこれらの測定法も含めて、固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 等の DD/MAS 測定について、様々な試料で定量性が確実にとれているかの確認と測定パラメータの最適値を求めていく作業を行っていきたいと考えている。

## 参考文献

- [1] 林 繁信, 中田 真一, “チャートで見る材料の固体 NMR”, 講談社, 1993 年 4 月, P68-111