

固体 NMR 測定に関する測定条件の検討と解析法の導入

大石智博

機器分析グループ

1 はじめに

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) 分光法では測定核種は ^1H (水素) や ^{13}C (炭素) 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、 ^1H と ^{13}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 (^1H が ^2D (重水素) 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測定法について新規導入を行った。また、それらにより得られた測定データの解析法についても新規導入を試みた。

2 内容

これまで ^{29}Si (ケイ素) について ^{29}Si -DD/MAS 測定法により固体試料の定量測定を行ってきたが、試料が固体ゆえのピークのブロード化がおり、ピーク同士が重なり合ってしまう解析が困難な場合があった。そこで従来使用していた解析ソフトのピーク分離機能を用いて個々のピークの面積比=ケイ素分子の個数の比を求めていたが、作業が煩雑なこと、面積を割り出す作業が手作業になってしまうことなどから別の解析法が必要であった。そこで表計算ソフトの最適化分析ツールという機能によって波形分離を行い、表計算ソフト上で分離したピーク的面積比まで求めるようにした。

また、ケイ素だけでなく炭素についても固体定量測定法を導入するため、測定条件の検討を行った。

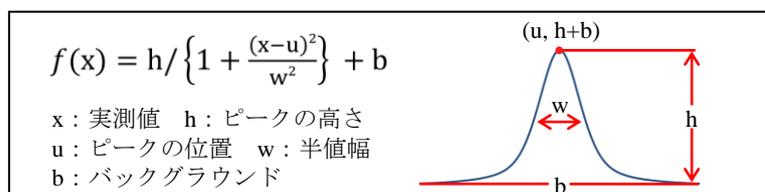
2.1 表計算ソフトの最適化分析ツールによる波形分離および面積比の計算

2.1.1 導入の背景

固体 NMR 測定では、溶液サンプルの測定と比べてピークがブロードになりやすく、ピーク同士の重なりが起りやすい。そのため、定量測定の条件を整えて測定を行っても、ピーク同士の重なりのためにピーク面積比の計算が困難な場合があった。現在、固体測定を行える NMR 装置のユーザーの多くが各自の PC にも導入している解析ソフト上でもピークの分離はできるが、そのソフトでは分離したピーク的面積を計算することができなかった。そのため、ピーク分離を行った画面をキャプチャ保存し、別の画像処理ソフト上でピークに沿って複数の点を手動で打って多角形で近似を行い、その多角形的面積を比較することで原子の個数比を割り出していた。しかし、あくまでも手作業で作成した多角形での近似であること、求めるべきピークの数が増えれば増えるほど解析に多くの時間と労力がかかってしまうことなどから、他の解析手段が必要であると感じ、表計算ソフトの最適化分析機能を用いて波形分離および面積比の計算を行う方法の導入を試みた。

2.1.2 方法

- 1) ローレンツ関数に実測値等を代入し、全ての成分波形の理論曲線を計算する。
- 2) $\{ \text{実測の波形} - (\text{成分波形の総和}) \}^2$ を出す。
- 3) 最適化分析機能を使って2)で出した値が最小となるように計算する（最小二乗法）。



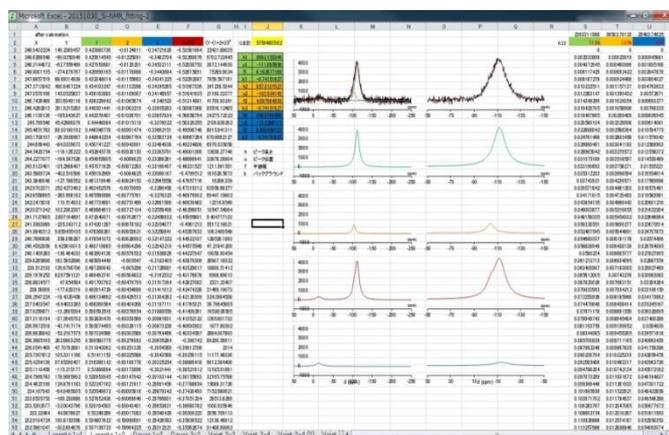
ローレンツ関数による理論曲線

この方法によって各成分波形を出すことができれば、それらとバックグラウンドの差が各成分波形のピーク面積に相当するため組成比も求めることができる。

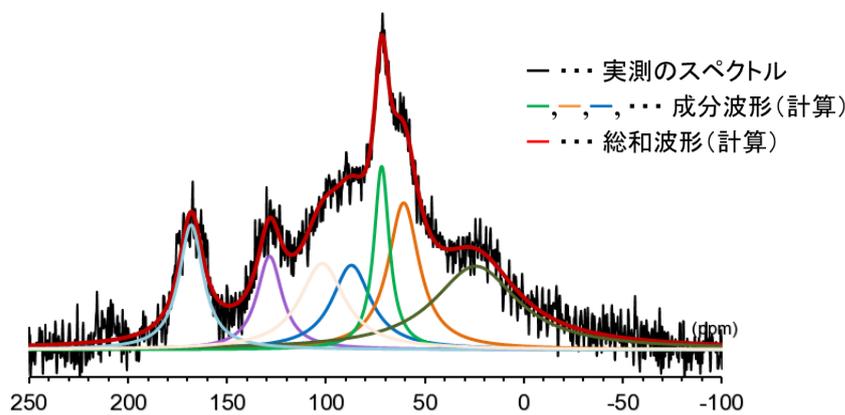
2.2.3 結果

試料の構造が予測されている場合などは観測されるピークの位置もある程度予測できるので、そういった情報をもとに初期値をうまく設定してやれば、解析ソフトとほぼ一致する理論曲線を描くことができた。構造も確定しており、ピークも重なっていない試料のスペクトルを用いて組成比の計算を行ったところ、解析ソフトと同様の結果が得られた。

ただしブロードなピークの中に埋もれてしまっている小さなピークがあるなどして全ての成分波形の初期値をある程度以上正確に予測できない場合は精度よくピーク分離を行うことができなかった。



表計算ソフトの最適化分析機能を利用したフィッティング



実測値と理論曲線

2.2 ^{13}C -DD/MAS による炭素の定量分析法の測定条件の検討

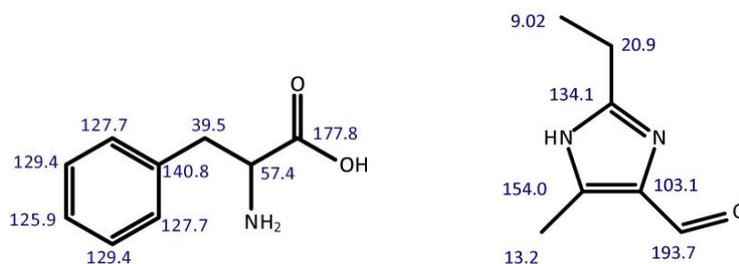
2.2.1 検討の動機

上記のように、 ^{29}Si (ケイ素) においては DD/MAS 法によって定量的な測定と、表計算ソフトを用いることでピークのブロード化による重なりが起こった場合でも組成比を求める解析まで一通り行えるようになった。そこで ^{13}C (炭素) についても測定件数が最も多いことから、DD/MAS 法によって定量的な測定を行えるようになれば有用であると感じたため測定条件の検討を行った。

^{29}Si の場合は DD/MAS 法において積算と積算の間の待ち時間 (以下、d1 [s]) を適当な値に設定することで定量的な測定を行うことができた。ただし、定性測定では d1 = 3 s 程度のところを定量測定では 300 s という値を使用していたため、同じ積算回数の場合で 10 倍の測定時間がかかっていた。これは積算回数が 256 回の場合、d1 = 3 s では約 13 分で測定できるところが、d1 = 300 s では約 21 時間かかることを意味する。そこで ^{13}C の場合は短すぎず長すぎない適切な d1 の値を求めて使用することで効率よく測定を行えるようになると考えた。

2.2.2 検討方法

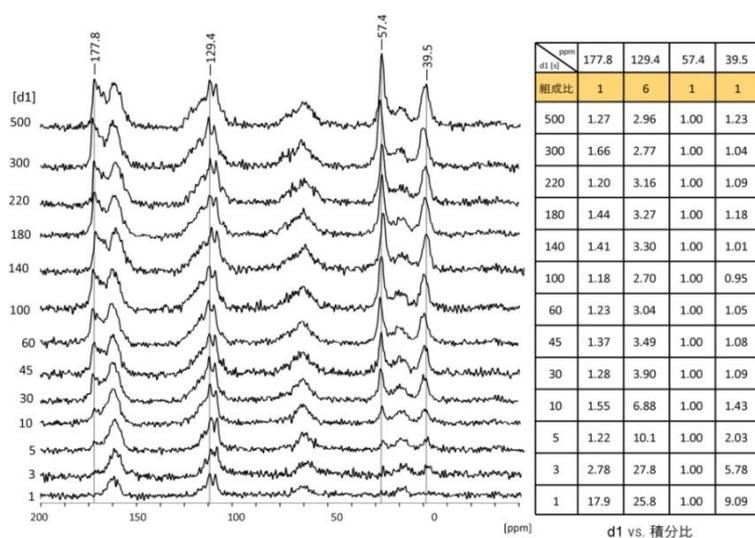
構造の確定している試料を用いて、d1 を 1 s から 500 s まで変えて測定および解析を行った。試料には環状構造とアルキル鎖等を含むものということで今回は DL-フェニルアラニンと 2-エチル-4-メチル-5-フォルミルイミダゾールを用いた。d1 は具体的には、d1 = 1, 3, 5, 10, 30, 45, 60, 100, 140, 180, 220, 300, 500 s と変化させた。



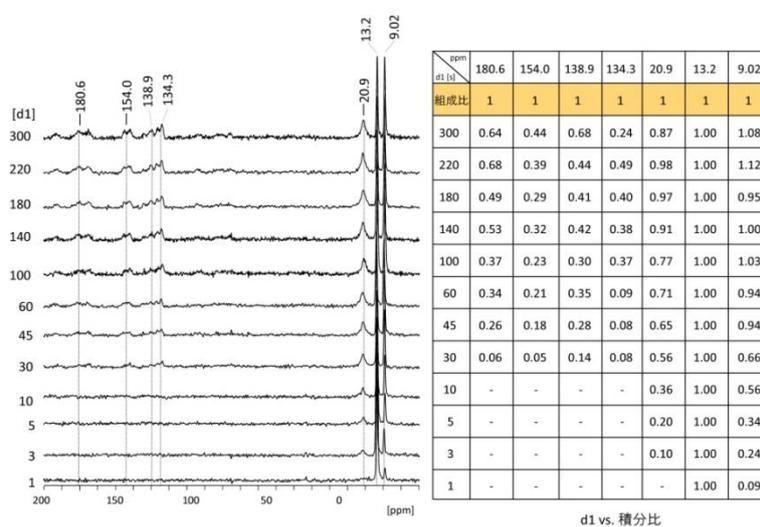
DL-フェニルアラニン (左) と 2-エチル-4-メチル-5-フォルミルイミダゾール (右) の構造と各炭素原子の予測ピーク値 (ppm)

2.2.3 結果

各 d1 におけるスペクトルと組成比をまとめたものを次項に示した。d1 = 140~180 s まではピーク強度の増大がみられる。実際、2-エチル-4-メチル-5-フォルミルイミダゾールの 3 つのピーク (9.02, 13.2, 20.9 ppm) については、d1 = 180 s 以上でピーク強度が一定し、組成比もおおよそ 1 : 1 : 1 となっている。DL-フェニルアラニンの結果とも合わせて、d1 = 200 s 程度とればアルキル鎖の炭素原子については定量的な結果が得られることが分かった。しかし、ベンゼン環やカルボニル炭素については d1 = 180 s 位からピーク強度が増加しなくなり、d1 = 500 s まで増やしたがピーク面積比と組成比が一致することはなかった。



DL-フェニルアラニンの測定結果と積分比



2-エチル-4-メチル-5-フォルミルイミダゾールの測定結果と積分比

3 まとめ

固体 ^{29}Si -NMR 測定 (DD/MAS) によって行ってきた定量測定について、ピーク同士の重なりにより解析に支障が出たため、表計算ソフトの最適化分析機能を用いてピークの分離を試みた。小さなピークが大きなピークの中に埋もれてしまっているような場合を除き、すべてのピークの頂点が確認できるようなケースではうまくピーク分離を行い、各ピーク面積を計算し組成比を求めることができた。

固体 ^{13}C -NMR 測定 (DD/MAS) についても効率的な定量測定を行うために最適な緩和待ち時間の検討を行った。d1 = 200 s でアルキル炭素については定量的な結果が得られることがわかったが、ベンゼン環やカルボニル炭素については d1 を変化させるだけでは正確な組成比を求めることはできなかった。

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
- [2] <http://tsuyu.cocolog-nifty.com/blog/2010/07/excel-24f0.html>