

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。

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。固体 NMR 測定により得られるスペクトルは溶液 NMR 測定に比べてピークがブロードになることで重なってしまい解析を難しくすることが多い。そこで新たに重なってしまったピークを分離して解析しやすくするための表計算ソフトを用いた新たな手法を導入した。

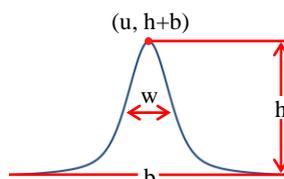
2 内容

表計算ソフトの一つである Microsoft Office の Excel の機能の一つであるソルバー機能 (最適化分析ツール) を用いて、実測のスペクトルと理論曲線のフィッティングを行った。具体的には下記の手順でフィッティングを行った。

1. ローレンツ関数やガウス関数などに実測値等を代入して各波形分離の理論曲線を作成する
2. 実測値と成分波形の総和の差を計算する
3. ソルバー機能を使い 2 の値が最少となるように計算を行うことでフィッティングを行う

$$f(x) = h / \left\{ 1 + \frac{(x-u)^2}{w^2} \right\} + b$$

x : 実測値 h : ピークの高さ
u : ピークの位置 w : 半値幅
b : バックグラウンド



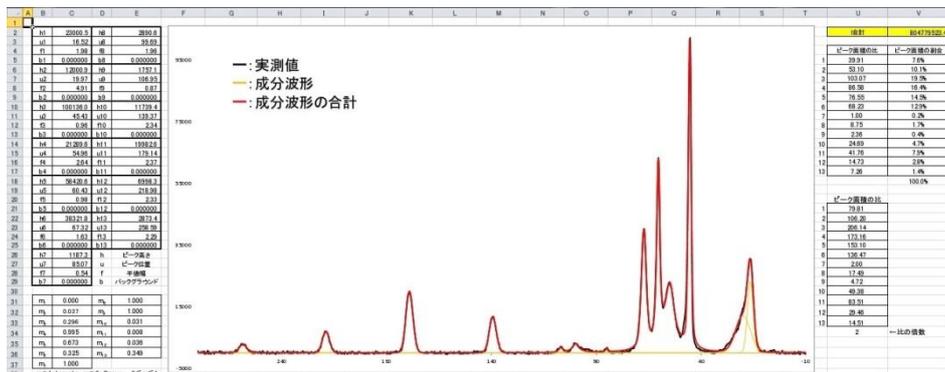
ローレンツ関数による理論曲線

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。

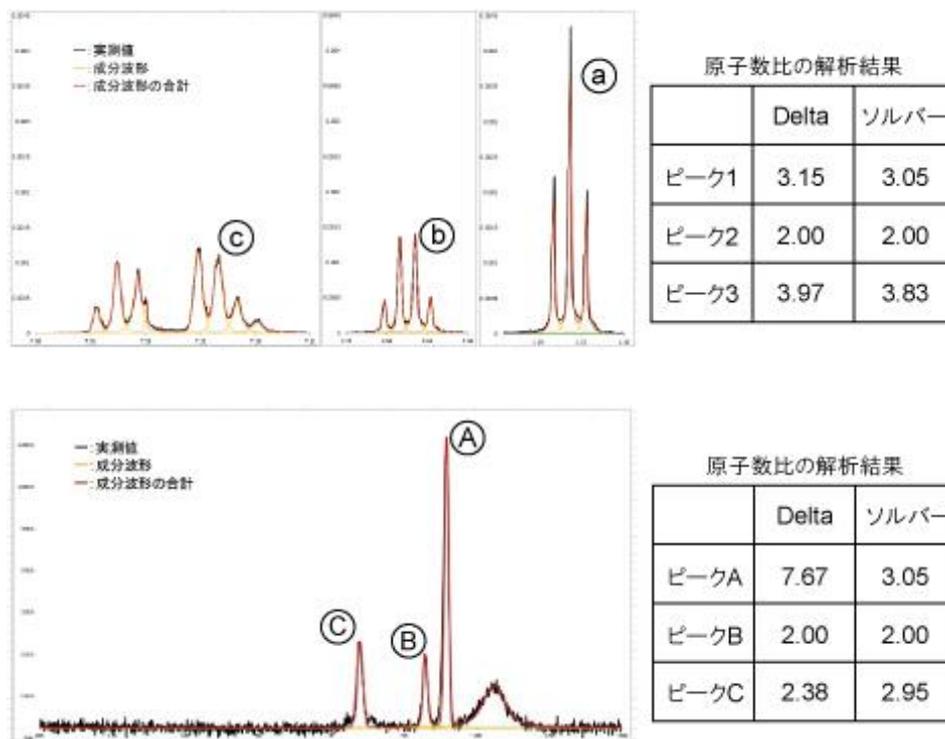
3 結果とまとめ

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や S/N 比が悪い場合など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の様子



解析ソフトとソルバーでの解析結果の比較

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>