

新規 NMR 装置の紹介

大石智博

機器分析・化学 WG

1 はじめに

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) 分光法では特に、 ^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。

先の地震により全損の被害を受けた装置に代わり、新規に JEOL 製 JNM-ECZ400R が 2017 年 4 月より運用を開始したので、性能や測定法、測定例を交えながら紹介する。

2 内容

・2.1 溶液 NMR 測定

・2.1.1 概要

5mm 試料管を用いて、 ^1H 、 ^{13}C 及び多核種の溶液測定を行える。オートチューニングユニットにより、各核種の自動チューニングが可能。オートサンプラーも付属しており、最大 24 サンプルの連続自動測定も可能。

・2.1.2 仕様

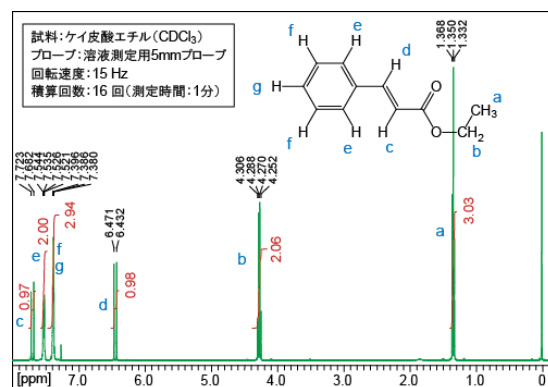
- ・ 試料管外径 : 5mm ・ 観測核、照射核 : ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ~ ^{15}N , ^{39}K , ^{109}Ag
- ・ スピニング時クロロホルムの ^1H 線形 ・ 半値幅 : $\leq 0.5\text{Hz}$ 0.55% 幅 : $\leq 6\text{Hz}$ 0.11% 幅 : $\leq 12\text{Hz}$
- ・ ^1H スピニングサイドバンド : $\leq 1\%$ ・ 温度可変範囲 : $-100 \sim 150^\circ\text{C}$
- ・ 感度 : ^1H (0.1%エチルベンゼン, 1 スキャン) ≥ 500 ^{13}C (10%エチルベンゼン, 1 スキャン) ≥ 210

・2.1.3 測定実績

1 次元 : ^1H , ^{13}C , ^{13}C -DEPT, ^1H -T1, ^{13}C -T1 2 次元 : H-H COSY, HMQC, HMBC, NOESY



新規 NMR 装置の外観



測定例 : 溶液 ^1H -NMR

・2.2 固体 NMR 測定 (HXMAS プローブ)

・2.2.1 概要

固体高分解能 NMR を測定するプローブ。本プローブは、HF, LF の 2 重共鳴回路、温度可変機能、4 mm 試料管に対応したスピナーモジュールを搭載しており、試料管を静磁場に対してマジックアングルで高

速回転(MAS: Magic Angle Spinning)させる。

・2.2.2 仕様

- ・対応試料管外径：4 mm ・主な LF 核： ^{31}P , ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{13}C , ^{79}Br , ^{207}Pb , ^{29}Si , ^6Li , ^{15}N
- ・HF 核： ^1H , ^{19}F ・分解能： ≤ 0.1 ppm (ADM 13C 半値幅で規定)
- ・最高MAS速度(室温時)：18,000 Hz (保証：17,000 Hz) ・温度可変： $-100^\circ\text{C} \sim +200^\circ\text{C}$
- ・感度： ≥ 200 (HMB ^{13}C 8 scans で規定)

・2.2.3 測定実績

^1H , $^1\text{H-T1}$, ^{13}C , ^{11}B , ^{29}Si , ^{31}P

・2.3 微量・半固体 NMR 測定 (FGMAS プロープ)

・2.3.1 概要

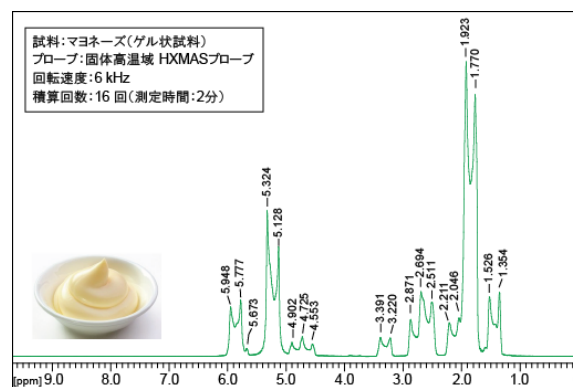
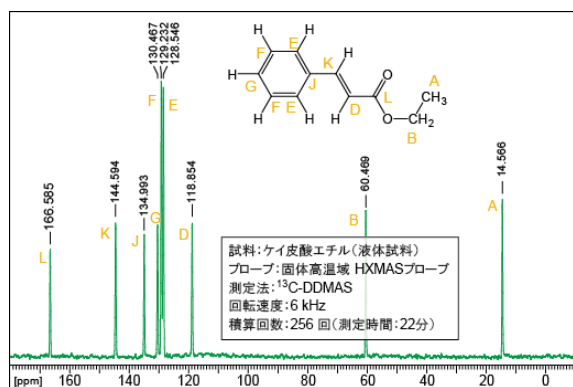
^1H , ^{13}C 核の半固体高分解能 NMR 測定を行うためのプロープ。本プロープは、High Frequency(HF), Low Frequency(LF)の 2 重共鳴回路および NMR ロック回路、温度可変機能、FG (Field Gradient)機能 4mm 試料管に対応したスピナーモジュールを搭載しており、試料管の高速 MAS (Magic Angle Spinning)と同時に、磁場勾配の利用が可能。測定には溶液 NMR シーケンスが適用可能であり、半固体試料に対して有用。

・2.3.2 仕様

- ・対応試料管外：4mm ・LF 核： ^{13}C , ^{79}Br ・HF 核： ^1H ・NMR ロック： ^2H
- ・分解能： ≤ 1.5 Hz (3% CHCl_3 in Acetone- d_6 (スぺーサーなし)において、 ^1H -NMR スペクトル(積算 1 回、デカップリングなし)の FWHM で規定。 ・最高 MAS 速度(室温時)：9,000 Hz (保証：8,000 Hz)@シーリング試料管、18,000 Hz (保証：17,000 Hz)@ジルコニア試料管 ・温度可変： $-20 \sim +50^\circ\text{C}$
- ・感度： ≥ 100 (0.1 % Ethylbenzene in CDCl_3 (スぺーサーなし)において、 ^1H -NMR スペクトル(感度基準値：RMS Window 方式、ノイズ幅 200 Hz)の S/N で規定。)

・2.3.3 測定実績

^1H , ^{13}C



測定例：HXMAS プロープによる固体 ^{13}C -NMR (左図)、FGMAS プロープによる半固体 ^1H -NMR (右図)

・3 まとめ

今回、新たに NMR 装置を導入したが、更新前の装置と同等機種 (400 MHz) であるものの溶液測定プロープに関して感度が約 2 倍となっており、これは測定時間が従来の 1/4 で済むことを表している。また溶液測定用オートサンプラーも付属しており連続自動測定も可能となった。固体測定に関しても最高 MAS 速度が従来の 4 kHz から 17 kHz と大幅に向上しており、分解能の改善が期待できる。これらを活用してユーザーへの支援体制の強化、利用者数の増加等につなげていきたい。