

【技術資料】 NMR 応用例～固体高分解能測定、固体 2 次元測定事例の紹介

概要

核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance:NMR)法は、分子構造や様々な分子間相互作用、分子の運動状態などを調べる手法で、高分子化学、生物化学、医学等の広範囲な分野で活用されています。今回は、固体 NMR による解析手法として、高分解能測定手法、2 次元 NMR による分子構造解析手法を紹介します。

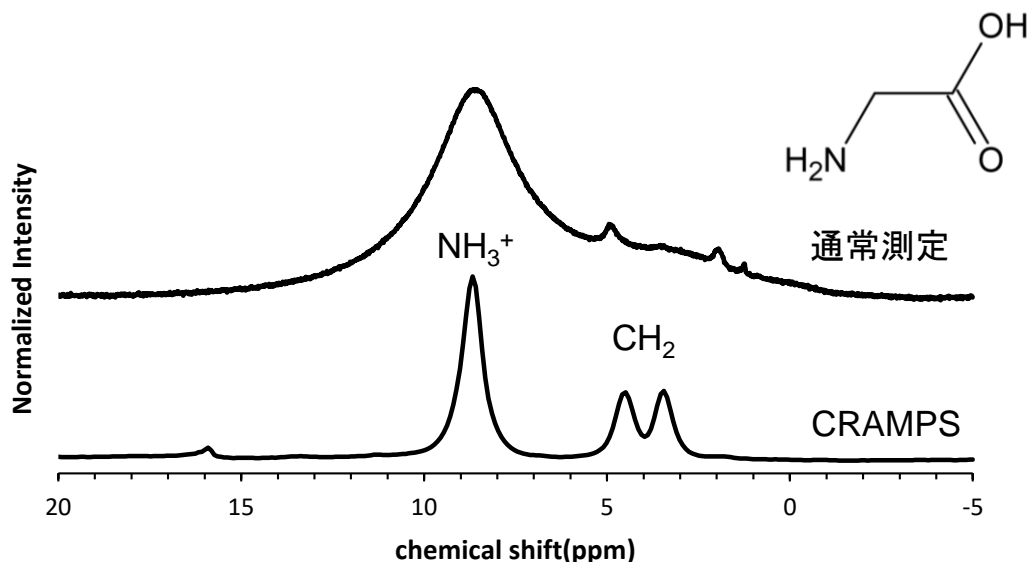
1. 高分解能測定手法

固体 NMR での高分解能測定手法として、CRAMPS(Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy)法、MQMAS(Multiple Quantum Magic Angle Spinning)法を紹介します。

1) CRAMPS(Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy)法

固体試料の ^1H NMR では、 ^1H - ^1H 間の双極子相互作用によりピークの線幅が広くなり、詳細解析が困難な場合があります。そこで同種核双極子相互作用を取り除く方法として CRAMPS 法が用いられます。

例として、 α -グリシンの固体 ^1H NMR 結果を示します【図 1】。通常の ^1H MAS NMR ではピークが広幅で詳細解析は困難ですが、CRAMPS 法では鋭いピークが 3 成分観測されました。 CH_2 ピークはグリシンの結晶構造によりピーク本数が変化し、 α -形の結晶では 2 本(CH_2 の水素が非等価)、 γ -形の結晶では 1 本(CH_2 の水素が等価)観測されるため、スペクトル形状から結晶多形を区別することが可能です¹⁾。



【図 1】 α -グリシンの固体 ^1H スペクトル(上:通常測定(MAS のみ)、下:CRAMPS)

2)MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning)法

MQMAS 法は四極子核のうち、半整数スピンを有する核種 (^{11}B 、 ^{23}Na 、 ^{27}Al 等【図 2】)での高分解能スペクトルを取得する測定手法です。

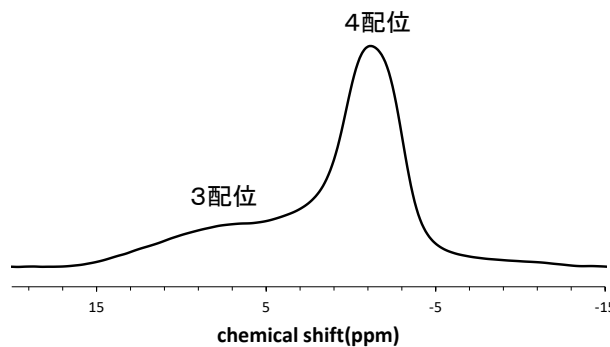
^1H	半整数スピンを有する核種																^3He						
^7Li	^9Be																^{11}B	^{13}C	^{15}N	^{17}O	^{19}F	^{21}Ne	
^{23}Na	^{25}Mg																^{27}Al	^{29}Si	^{31}P	^{33}S	^{35}Cl	Ar	
^{39}K	^{43}Ca	^{45}Sc	^{47}Ti	^{51}V	^{53}Cr	^{55}Mn	^{57}Fe	^{59}Co	^{61}Ni	^{63}Cu	^{67}Zn	^{69}Ga	^{73}Ge	^{75}As	^{77}Se	^{79}Br	^{83}Kr						
^{85}Rb	^{87}Sr	^{89}Y	^{91}Zr	^{93}Nb	^{95}Mo	Tc	^{101}Ru	^{103}Rh	^{105}Pd	^{109}Ag	^{111}Cd	^{113}In	^{115}Sn	^{121}Sb	^{125}Te	^{127}I	^{129}Xe						
^{133}Cs	^{137}Ba	La	^{177}Hf	^{181}Ta	^{183}W	^{187}Re	^{187}Os	^{193}Ir	^{195}Pt	^{197}Au	^{199}Hg	^{203}Tl	^{207}Pb	^{209}Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og						

【図 2】 半整数スピンを有する核種

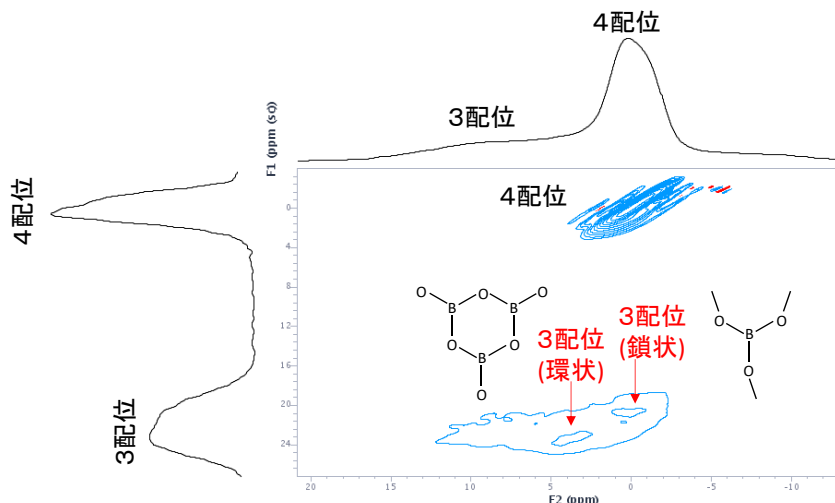
例として、ホウ素を含むガラスの ^{11}B NMR スペクトルを次に示します。まず、【図 3】は通常の ^{11}B MAS NMR スペクトルで、3 配位のホウ素(BO_3)と、4 配位のホウ素(BO_4)のピークが観測されました。

【図 4】は ^{11}B MQMAS スペクトルで、横軸(F2 軸)が通常のスぺクトル、縦軸(F1 軸)が高分解能スペクトルに対応した 2 次元のスぺクトルが得られます。

MQMAS スペクトルでは、通常のスぺクトルでは 1 成分として観測されていた 3 配位ピークが 2 本観測され(図中 ↓)、それぞれ環状のホウ素と、鎖状のホウ素に帰属されました²⁾。



【図 3】 ホウ素を含むガラスの ^{11}B MAS NMR スペクトル



【図 4】 ホウ素を含むガラスの ^{11}B MQMAS スペクトル

2. 分子構造解析手法

固体 NMR による有機材料や高分子材料の分子構造解析手法として、2 次元測定法である ^1H - ^1H DQMAS (Double Quantum Magic Angle Spinning)法、及び ^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR(Frequency Switched Lee-Goldburg HETero nuclear shift CORration spectroscopy) 法について紹介します。

1) ^1H - ^1H DQMAS(Double Quantum Magic Angle Spinning)法

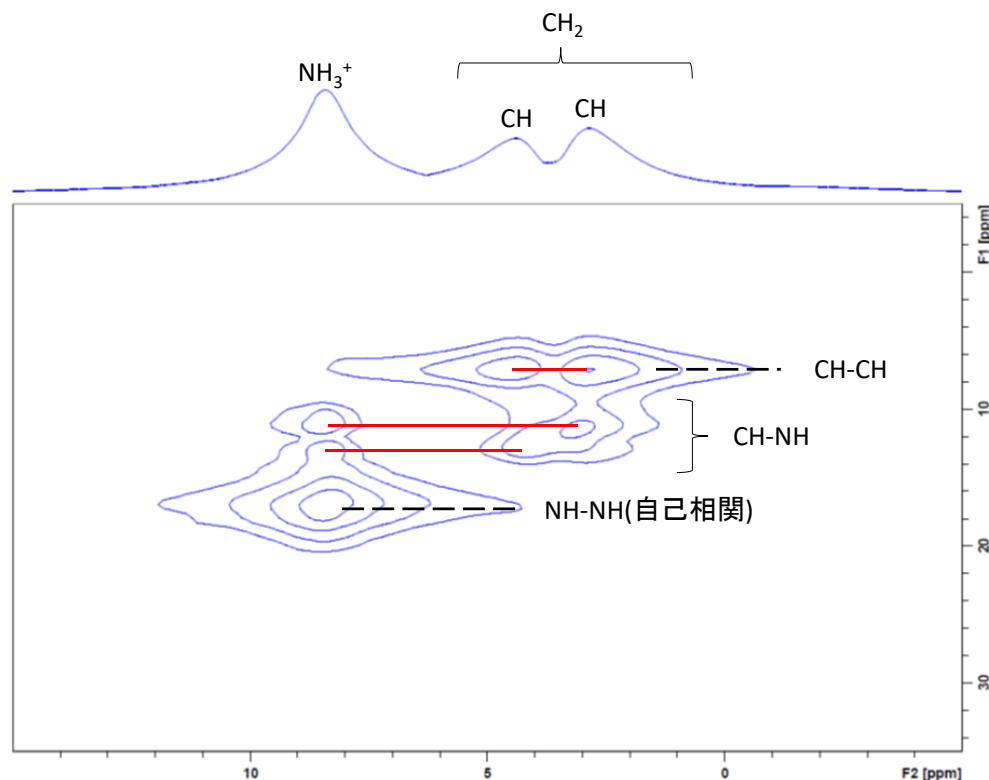
DQMAS 法は、双極子相互作用による磁化移動を利用し、近傍に存在する同種核間の相関ピークを取得する方法です。

例として、 α -グリシンの ^1H - ^1H DQMAS スペクトルを示します【図 5】。縦軸、横軸ともに ^1H 軸で、図の赤線で示した横に並んだピークの成分同士が近傍に存在していることを表しています。また、縦軸の化学シフト値は、相関するピークの化学シフト値を足した値となります(例えば、3ppm のピークと 5ppm のピークが相関する場合、縦軸の化学シフト値は $3 + 5 = 8$ ppm となります)。

【図 5】では CH-CH 相関、及び 2 種類の CH-NH 相関ピークが得られ、各官能基が近傍に存在することを示しています。

なお ^1H DQMAS では、スペクトルの分解能を向上させるため、高磁場装置の使用や、高速 MAS 回転での測定が推奨されます。【図 5】の測定では 700MHz NMR、固体 1.3mm プローブを用い、60kHz の MAS 回転下で測定しています。

高磁場装置や小径プローブの使用が難しい場合、双極子相互作用を除去可能な CRAMPS 法を利用した 2 次元測定を用いることで、通常プローブでも高分解能なスペクトルを得ることが可能です³⁾。



【図 5】 α -グリシンの ^1H DQMAS スペクトル (700MHz、MAS = 60kHz)

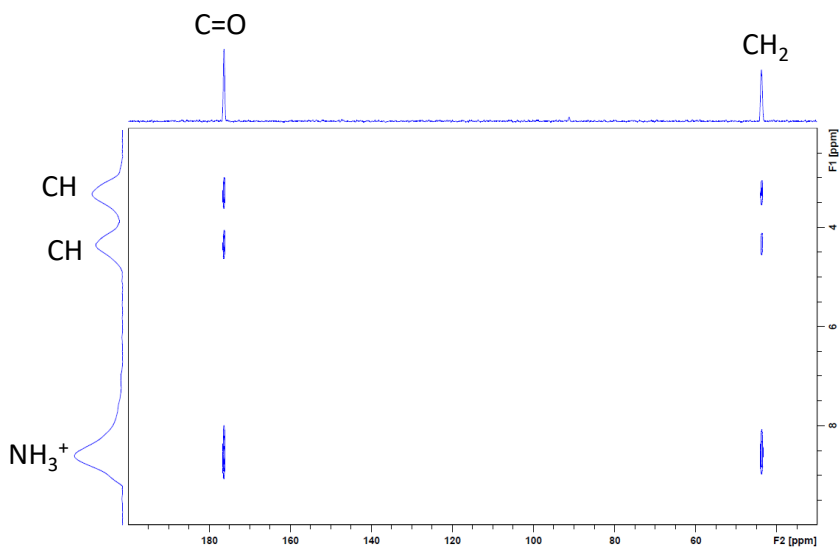
2) ^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR(Frequency Switched Lee-Goldburg HETero nuclear shift CORration spectroscopy)法

^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR 法では、空間的に近くに存在する ^1H - ^{13}C 間の相関ピークを得る測定手法です。FSLG 法は ^1H スペクトルを高分解能化する手法、HETCOR 法は異種核間の相関ピークを得る手法で、両者を組み合わせることで、 ^1H 軸を高分解能化した ^1H - ^{13}C 2次元スペクトルが取得可能です。

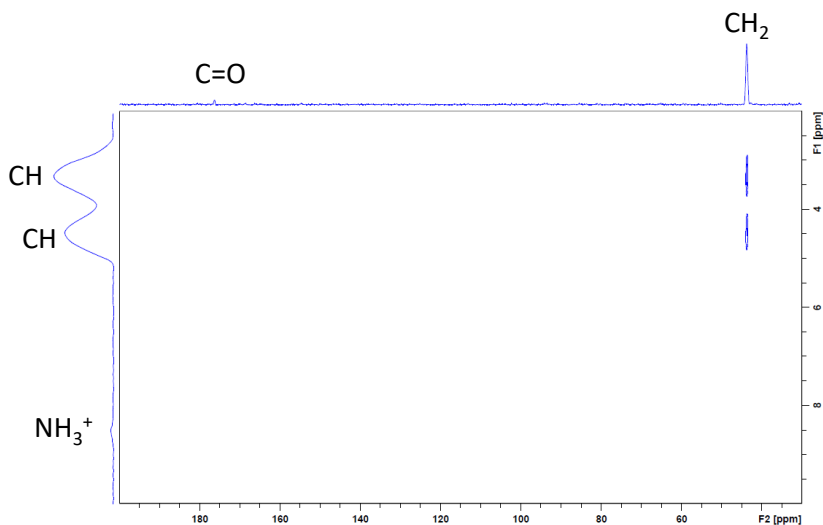
例として、 α -グリシンの ^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR スペクトルを示します【図 6、7】。横軸が ^{13}C 軸、縦軸が ^1H 軸です。【図 6】では、 CH_2 、 $\text{C}=\text{O}$ の ^{13}C 成分と、 CH 、 NH_3^+ の ^1H 成分との相関ピークが観測されています。

測定パラメータである接触時間を短くし、より距離が近い ^1H - ^{13}C 相関のみが観測されるよう調整すると【図 7】、近い距離にある CH_2 の ^{13}C と ^1H との相関ピークが主に観測され、 H から離れている $\text{C}=\text{O}$ や、 C から離れている NH_3^+ の相関ピークはほとんど観測されませんでした。接触時間を短くすることで、 ^1H - ^{13}C HMQC 測定のように直接結合した ^1H 、 ^{13}C 成分を調べることが可能です。

本手法は、分子間の相互作用解析や、結晶状態の混合度合い(共結晶か否か)を調べる際にも利用されています。



【図 6】 α -グリシンの ^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR スペクトル(接触時間: 3.5ms)



【図 7】 α -グリシンの ^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR スペクトル(接触時間: 50 μs)

参照文献

- 1) 日本化学会 編、「第 5 版 実験化学講座 8 NMR・ESR」、丸善出版(2006)
- 2) L. Du and J. F. Stebbins, *Chem. Mater.*, **15**, 3913(2003).
- 3) 薛 献宇、神崎 正美、*地球化学*、**42(4)**、133(2008).

適用分野：分子構造解析、有機材料、無機材料、高分子材料

キーワード：ガラス、 α -グリシン、固体 NMR、2 次元 NMR