

## 【技術資料】NMR 応用例 ～溶液 NMR 測定法紹介 ④DOSY～

### 概要

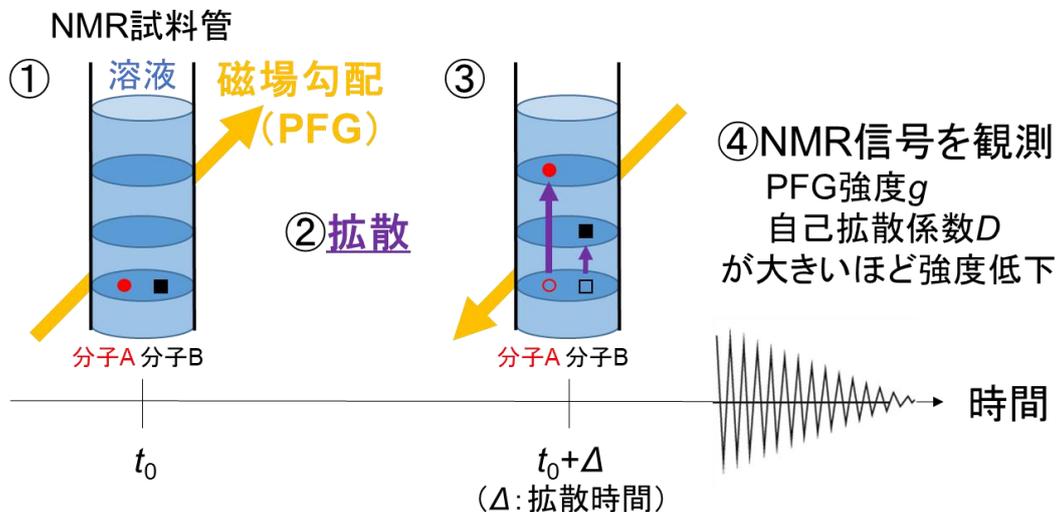
核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)法は、分子の化学構造や運動性、相互作用などを調べる手法で、有機化学をはじめとして高分子化学、生物化学、医学等の広い分野で活用されています。

本資料では NMR スペクトルの各ピークの自己拡散係数が得られる 2 次元 NMR 測定法である DOSY を紹介します。DOSY により混合物試料の複雑なスペクトルを分子ごとに分離して単純化することが可能です。

### DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) とは

DOSY はパルス磁場勾配(PFG)を利用して分子の拡散運動を観測する測定法です(図 1)。DOSY では PFG により NMR 試料管中の位置ごとに異なる大きさの磁場を与えられることを利用し、①PFG を照射して分子に位置情報を刷り込んだ後、②分子が拡散するのを待ち( $\Delta = 20 \sim 100$  ms)、③最初の PFG を打ち消すように PFG を再照射し、④NMR 信号を観測します。結果として、分子の拡散による変位(すなわち拡散係数)が大きいほど PFG の影響が残り NMR 信号強度が低下します。

PFG 強度を変化させた一連の 1 次元 DOSY スペクトルを取得しピーク強度の減衰曲線を解析することで拡散係数を算出でき(図 3)、拡散係数を縦軸、化学シフトを横軸に表示して 2 次元 DOSY スペクトルが得られます(図 4)。



【図 1】DOSY 測定イメージ図

### 分析方法・分析装置

分析方法： $^1\text{H}$  DOSY

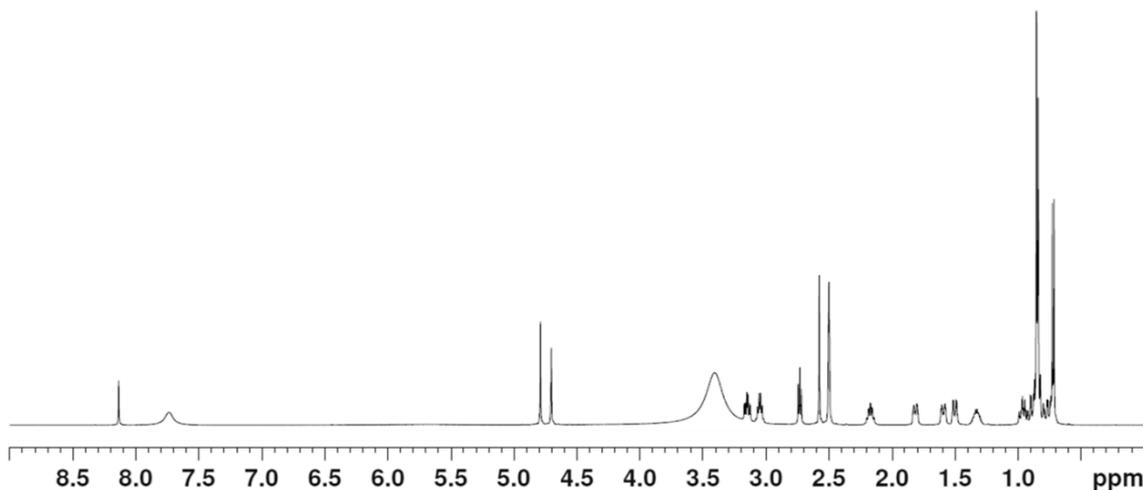
分析装置：500MHz NMR

### 試料

低分子混合モデル溶液(ビタミン B6、タウリン、メントール)

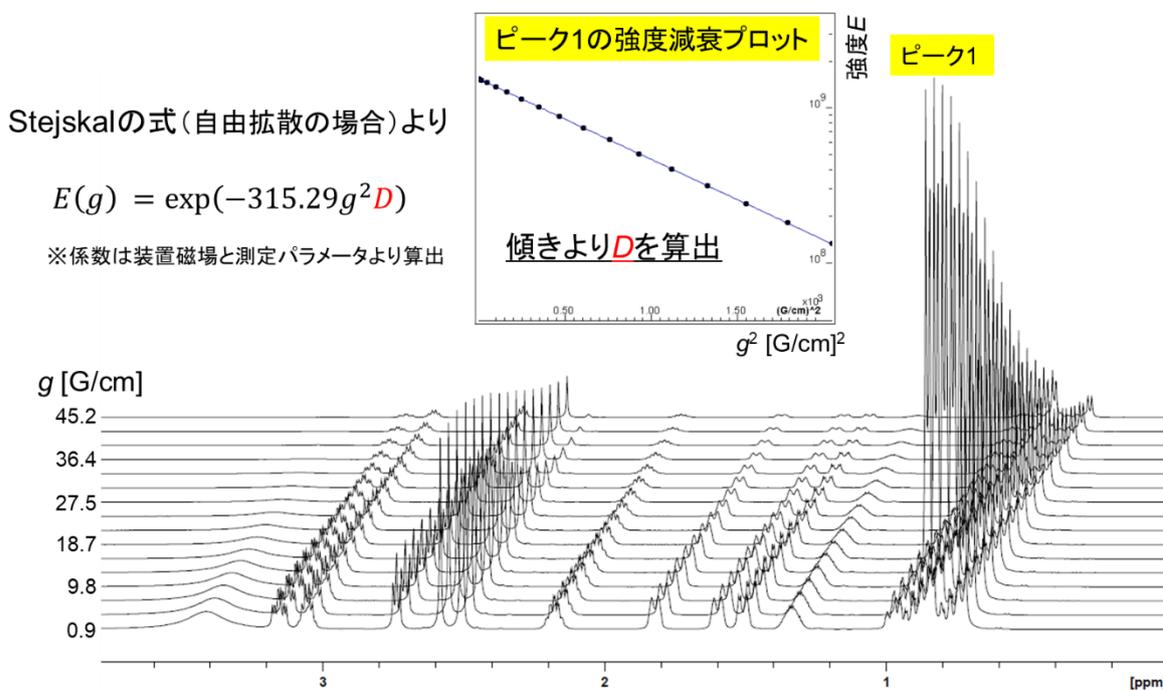
## 結果

混合物試料の 1 次元  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを図 2 に示します。図 2 より、通常の 1 次元 NMR スペクトルではどのピークが同一分子に由来するかを識別することは困難であり、混合物の解析は難易度が高くなります。そこで DOSY により成分毎にスペクトルを分離することを試みました。



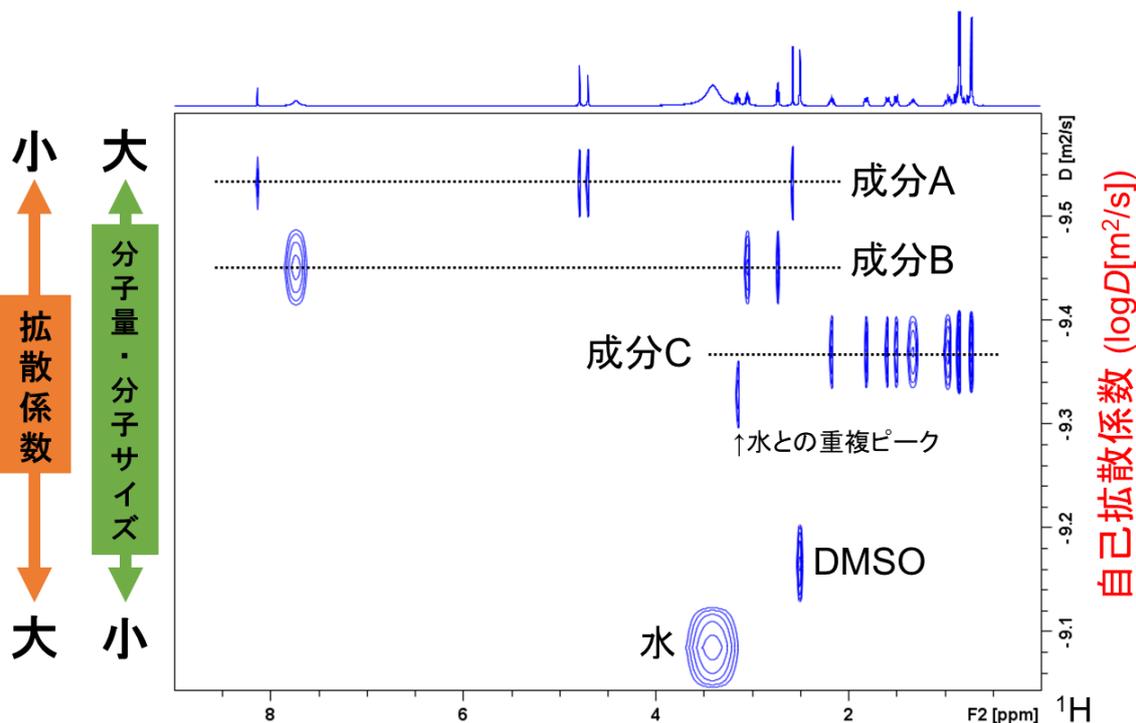
【図 2】試料の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

PFG 強度  $g$  を変化させた一連の 1 次元 DOSY スペクトルと、代表としてピーク 1 の強度減衰プロットを図 3 に示します。図 3 中の理論式に従い対数プロットの傾きより自己拡散係数  $D$  が得られます。



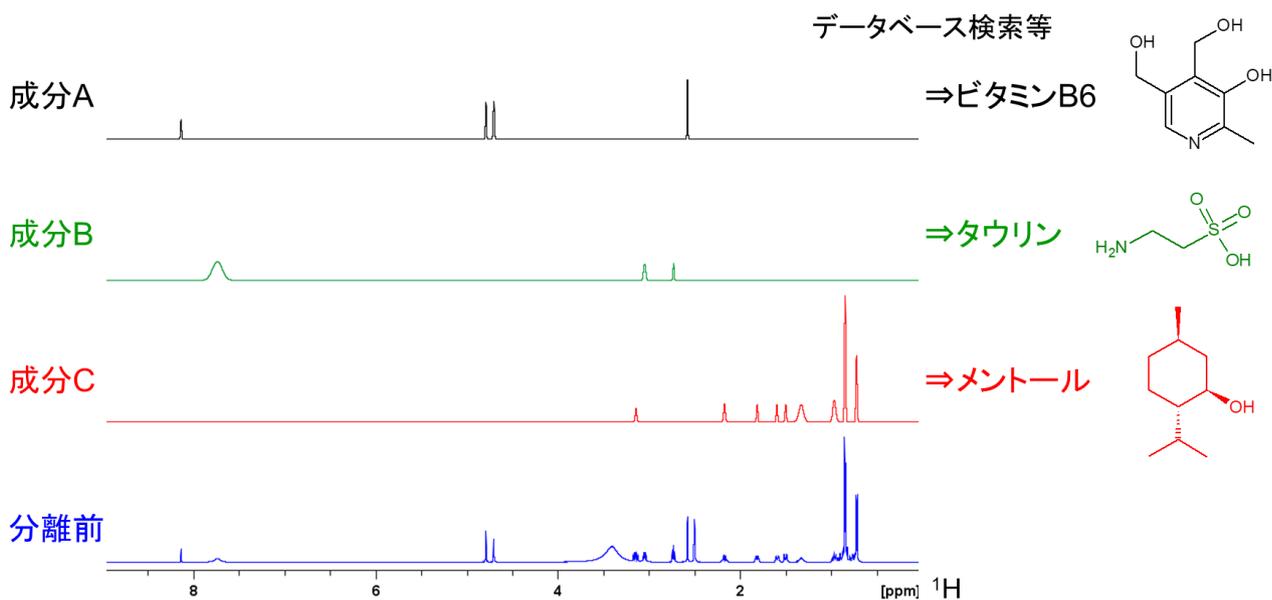
【図 3】試料の 1 次元 DOSY スペクトル (0~3.8 ppm) とピーク 1 の強度減衰プロット

得られた試料の2次元DOSYスペクトルを図4に示します。図4より、試料は溶媒以外に拡散係数の異なる3成分(A、B、C)を含有することが分かりました。続いて成分ごとに1次元スペクトルを抽出し同定を試みました。



【図4】試料の2次元DOSYスペクトル

2次元DOSYスペクトルより抽出した成分A、B、Cの1次元投影スペクトルと分離前の<sup>1</sup>H NMRスペクトルとの比較を図5に示します。図5より、混合物の複雑なスペクトルはDOSYで成分毎に分離することにより単純化され、データベース検索等により成分AはビタミンB6、成分Bはタウリン、成分Cはメントールと同定されました。



【図5】成分A、B、Cの1次元投影スペクトルと分離前の<sup>1</sup>H NMRスペクトルとの比較

DOSY の欠点として、重複ピークの解析が苦手な場合があり、正確な  $D$  が得られない場合があります (図 4、成分 C の水との重複ピーク)。ピーク重複を避けるには、 $^1\text{H}$  よりも分離に優れる多核 DOSY ( $^{13}\text{C}$  INEPT-DOSY, 広帯域  $^{19}\text{F}$  DOSY) や、 $^1\text{H}$  のピーク分裂を無くす Pure shift NMR 法の適用 (PSYCHE-iDOSY) が有効です。

## まとめ

DOSY は混合物試料を各分子の自己拡散係数に基づいてスペクトル上で分離することが可能な 2 次元 NMR 測定法で、従来 NMR が不得意であった混合物の解析を可能にします。本測定は 700MHz NMR (5mmCryo プロブ) の活用により、高感度・高分解能化が可能です。

適用分野：有機材料、高分子材料

キーワード：溶液 NMR、2 次元 NMR、拡散係数、分子構造解