

# 多核種を含む試料の溶液 NMR 分光法

—コツと注意点—

吉田 恵一

## 1 はじめに

磁石の性質（磁気モーメント）を持つ試料を静磁場中に置き、ある周波数のラジオ波を照射すると、そのエネルギーが吸収され励起が起きる。これを核磁気共鳴（NMR, nuclear magnetic resonance）現象と呼び、ラジオ波の照射を止めると、エネルギーの放出過程である緩和が生じる。この放出されるエネルギーは自由誘導減衰（FID, free induction decay）と呼ばれ、これを NMR 信号として取得し、フーリエ変換（FT, fourier transform）したものが NMR スペクトルとなる。この NMR 現象を起こす性質を利用するのが核磁気共鳴（NMR）分光法である。

NMR においては試料中の磁気モーメントを持つ原子核が測定対象となり、一般的に広く測定されるのは主に水素核（<sup>1</sup>H）、炭素核（<sup>13</sup>C）の溶液 NMR であるが、実はそれ以外にも測定可能核種は多数存在し、一部を除いてハードウェアの切り替えを必要とせず、ソフトウェア上で測定核を指定するだけで簡単に測定が可能である。測定核ごとに化学種の情報や運動性の情報などを取得できる点は NMR の特徴の一つであり、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 以外の測定核の情報から分析を行うアプローチは非常に有用である。一方で NMR 分光法は他の分光法に比べて低感度な分光法であり、NMR 信号を積算することで低感度を補っている。今回紹介する測定核の中には <sup>13</sup>C よりも低感度だったり、測定時間が長くなるものも紹介しており、特にそういった測定核の場合には測定核を切り替えただけでは効率的に NMR 信号を得ることができず、かけた時間の割には期待した NMR 信号が得られないといった事態に陥りやすい。そこで本稿では <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 以外の核種の測定を測定してみたいという方向けにいくつか具体的な測定核を例にあげて気を付ける点や推奨される測定手法について紹介する。

## 2 測定対象ごとに注意すべき特徴について

### 2.1 NMR における測定可能核種について<sup>1)</sup>

磁気モーメントを持つ原子核とは、具体的には原子番号と質量数がともに偶数ではない原子核を指し、<sup>1</sup>H の

- 頻繁に測定する元素
- 測定可能な元素
- 測定不可能な元素

H																				He
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac																		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Md	No	No	Lr				

図 1 NMR の測定可能元素を示す周期律表

場合は原子番号 1 で奇数となるので測定可能核種である。一方で <sup>12</sup>C の場合、原子番号が 6、質量数が 12 とともに偶数なので測定不可能となる。そのため、NMR では同位体である <sup>13</sup>C を対象として炭素核を測定することになる。図 1 に NMR における測定対象となりうる元素をまとめた。これを見るとわかる通り、ほとんどの元素は NMR における測定対象であることがわかる。

NMR の測定対象元素が非常に多い一方で実際に NMR 測定される核種はそれほど多くない。まず溶液 NMR では溶媒に溶解する試料である必要があるため、溶媒に溶けない試料は対象としない。その他に核種ごとの特徴によって測定が難しい、または測定しても必要な情報が得られないようなケースもあり、そういった元素についても測定例は少ない。本項では初めてその元素を測定しようとする際に検討すべき共鳴周波数、スピン量子数、天然存在比、化学シフト範囲、緩和時間、カップリングの項目について詳しく説明していく。

### 2.1.1 共鳴周波数

共鳴周波数とは、測定対象核を共鳴させるために必要なラジオ波の周波数である。共鳴周波数  $\nu$  は、磁気回転比 ( $\gamma$ ) と静磁場強度 ( $B_0$ ) を用いて (式 1) で表される。

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \dots\dots\dots (1)$$

磁気回転比は原子ごとに固有の値を持ち、静磁場強度

は磁石の磁場の強さを示す。超伝導磁石の種類によって 400 MHz の NMR 装置、500 MHz の NMR 装置といった言い方をしますが、これは最もよく測定される水素核の共鳴周波数が 400 MHz、500 MHz であるということを示す。

例えば 400 MHz の NMR 装置における  $^{13}\text{C}$  の共鳴周波数は 100.58 MHz、 $^{15}\text{N}$  の共鳴周波数は 40.54 MHz になる。基本的には共鳴周波数が高い核種ほど NMR 測定が容易である。一方で共鳴周波数が低いほど感度が悪くなるため測定や解析が難しくなる傾向がある。

### 2.1.2 スピン量子数

NMR においてはスピン量子数  $I$  が  $\pm 1/2$  の核とそれ以外の核種で異なった特徴がある。スピン量子数  $I = \pm 1/2$  の核種の例として  $^1\text{H} (+1/2)$ ,  $^{13}\text{C} (+1/2)$ ,  $^{15}\text{N} (-1/2)$ ,  $^{29}\text{Si} (-1/2)$  などが挙げられる。一方スピン量子数  $I = \pm 1/2$  以外の核種（四極子核と呼ぶ）には  $^2\text{H} (+1)$ ,  $^{17}\text{O} (-5/2)$ ,  $^{33}\text{S} (+3/2)$ ,  $^{39}\text{K} (+3/2)$  などがある。

$\pm 1/2$  核は、四極子核と比較してシャープな NMR 信号が得られ、微細情報であるカップリング（詳細は 2.1.6 に記載）による化学構造情報をはっきりと読み取ることが出来ることが多い。

これに対し、四極子核の種類は  $\pm 1/2$  核よりも多く、また高機能性材料に必須の元素も多いとされているが、 $\pm 1/2$  核と比較して、広幅な信号が得られることが一般的である。そのため、信号の線幅に対して微細情報である同種核、および異種核のカップリングによる分裂幅が小さく、カップリングから化学構造情報を読み取ることが難しい。またスピン量子数には符号がある。この符号は例えば測定対象核のみを共鳴させて測定する場合にはあまり気にする必要はないが、 $^{13}\text{C}$  NMR 測定のような  $^1\text{H}$  デカップリングを行う測定の場合は、測定対象の核種とデカップリングする核種の符号が一致しているかどうかによって信号強度に与える影響が異なるので注意が必要である。

### 2.1.3 天然存在比

物質を構成する元素の中には同位体を持つ元素が数多く存在し、自然界で存在する各元素の同位体存在比を天然存在比と呼ぶ。天然存在比の高い核の例として  $^1\text{H}$  : 99.985 %、 $^{19}\text{F}$  : 100 %、 $^{31}\text{P}$  : 100 % 等が挙げられ、これらは NMR の感度が高い核種である。一方天然存在比の低い元素として、 $^{29}\text{Si}$  : 4.7 %、 $^{15}\text{N}$  : 0.37 %、 $^{17}\text{O}$  : 0.037 % 等が挙げられ、いずれも前者に比べると測定時間が必要な核種である。

一般に多核種の溶液 NMR の検出感度は、共鳴周波数、スピン量子数、天然存在比の組み合わせが重要なファクターとなる。

一定の静磁場のもとでの検出感度  $S$  は共鳴周波数  $\nu$ 、

スピン量子数  $I$ 、天然存在比  $N$  と以下のような比例関係で表すことができる。

$$S \propto |I| (|I| + 1) \nu^3 \cdot N$$

注) この場合  $I$  を絶対値とする

本式を利用して、核種間の感度比較が可能とされている。例えば  $^{29}\text{Si}$  の共鳴周波数は  $^1\text{H}$  が 400 MHz とした場合に  $^{29}\text{Si}$  は 79.47 MHz ( $^{13}\text{C}$  は 100.58 MHz)、天然存在比が 4.7 % の  $I = -1/2$  の核種である。これらの値を参考に  $^{13}\text{C}$  との総合相対感度  $R'$  は以下のように求められる。

$$\begin{aligned} \text{総合相対感度 } R' &= \left( \frac{I_{\text{Si}}(I_{\text{Si}} + 1)}{I_{\text{C}}(I_{\text{C}} + 1)} \right) \left( \frac{{}^{29}\text{Si の共鳴周波数}}{{}^{13}\text{C の共鳴周波数}} \right)^3 \\ &\quad \times \left( \frac{\text{Si の天然存在比}}{\text{C の天然存在比}} \right) \\ &= \left( \frac{79.47}{100.58} \right)^3 \times \left( \frac{4.7}{1.1} \right) \approx 2.09 \end{aligned}$$

となり、つまり理論上は  $^{29}\text{Si}$  NMR は  $^{13}\text{C}$  NMR よりも高感度 = 測定が容易ということになる。しかしながら実際には後述する特徴によってそうとも限らない場合がある。

### 2.1.4 化学シフト範囲

化学シフト範囲とは、NMR 信号が出る領域を指す。化学シフトは原子核周辺の電子による磁場の遮蔽によって起こるもので、この作用を磁気遮蔽という。金属元素等の  $d$  軌道を持つ核種は同一元素でも多くの価数が存在したり、単一の電子配置をとらないため化学シフト範囲が広がる傾向にある。化学シフト範囲が広い核種の場合、高感度の核種であっても、信号自体を見つけることが難しい場合がある。また複数の信号が非常に離れて存在している場合には信号間の正確な定量が難しくなる可能性がある。NMR で信号を励起できる帯域は一般的に照射のパルス照射時間（パルス幅と呼ぶ場合もある）の逆数で計算できる。例えばパルス照射時間 10  $\mu\text{s}$  の装置の場合、励起帯域は  $2 / (1.0 \times 10^{-5} \text{ s}) = 200 \text{ kHz}$  となる。しかし図 2 に示す通り、励起帯域をすべて均一に励起できるわけではなく、矩形パルスによる励起を行った場

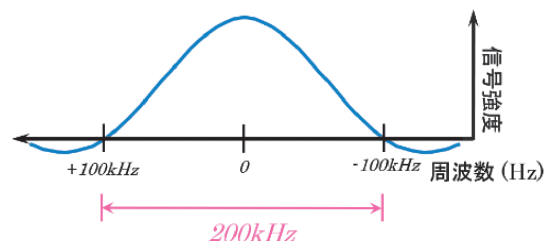


図 2 10  $\mu\text{s}$  の矩形パルスで励起した信号の強度の模式図

合は観測中心から離れるほど励起される信号の強度は小さくなってしまふ。この問題は共鳴周波数が高く、化学シフト範囲が広い測定核種で、高磁場装置ほど顕著になる。事例については次章の $^{19}\text{F}$  NMRの項目で紹介する。

### 2.1.5 緩和時間

測定核種にラジオ波を照射して励起状態とし、そこから基底状態に戻る過程を緩和と呼ぶ。この緩和にかかる時間を緩和時間と呼ばれる時定数で表現する。溶液NMRでは運動性の高い核種は緩和時間が長くなる傾向があり、緩和時間を調べることで分子のダイナミクスを調べることができる。一般的に $I = \pm 1/2$ の核種は緩和時間が長く、それ以外の四極子核は四極子緩和と呼ばれる緩和機構が働き、緩和時間が短くなる傾向にある。

緩和時間には縦緩和（スピン-格子緩和）時間 $T_1$ 、横緩和（スピン-スピン緩和）時間 $T_2$ の2種類があり、それらには色々な緩和機構が合わさっている。

縦緩和時間 $T_1$ を求める測定手法として一般的に反転回復法（inversion recovery法）を、横緩和時間 $T_2$ を求める手法としてCPMG法（Carr-Purcell-Meiboom-Gill法）を用いる。

例えば $T_1$ は定量測定の場合や最適な測定繰り返し時間を決める際に役に立ち、 $T_2$ は対応する原子核のダイナミクスを議論する際に役に立つ。

前述の $^{13}\text{C}$ と $^{29}\text{Si}$ のNMRの測定のしやすさの話に戻るが、一般的には $^1\text{H}$ や $^{19}\text{F}$ 等の天然存在比の高い核種と結合した $^{13}\text{C}$ や $^{29}\text{Si}$ は緩和が促進され、4級炭素や $\text{SiO}_2$ 等よりも緩和時間が短くなる。また、通常の有機化合物では近傍に $^1\text{H}$ の存在する炭素が多いため、比較的短い繰り返し時間で多くの積算ができるのに対して、 $^{29}\text{Si}$ の場合は直接 $^1\text{H}$ や $^{19}\text{F}$ が結合する構造が少ないため、緩和時間が長い試料が多い。つまり1回の積算ごとに長い待ち時間（または繰り返し時間）を設定しないときちんと信号が出ないことが多い。結果的に $^{13}\text{C}$ と $^{29}\text{Si}$ で同じ積算回数で比べた際に $^{29}\text{Si}$ のほうが計算上感度が良かったとしても実際の測定時間は $^{29}\text{Si}$ のほうが長くかかってしまうというケースが一般的である。

### 2.1.6 カップリング

通常の $^1\text{H}$  NMRでは各 $^1\text{H}$ 信号は近傍の共有結合した $^1\text{H}$ 信号と互いに電子を介して相互作用しており、それぞれの信号の分裂を引き起こす。この現象をカップリングと呼び、カップリングパートナーが $^1\text{H}$  (99.99%)や $^{19}\text{F}$  (100%)、 $^{31}\text{P}$  (100%)など天然存在比が高い核種の場合は、メイン信号そのものが分裂して観測されるのに対し、 $^{13}\text{C}$  (1.11%)や $^{29}\text{Si}$  (4.7%)といった天然存在比の低い核種とのカップリングはメイン信号に対するサテライト信号として観測される(図3)。面積強度としてみると、例えば図3b)の $^{13}\text{C}$ と結合した $^1\text{H}$ 信号

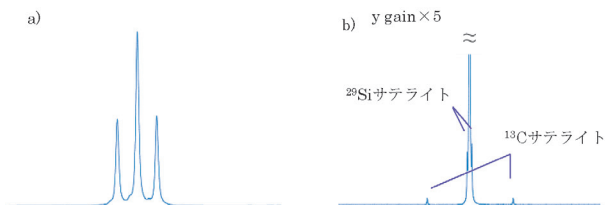


図3  $^1\text{H}$  NMRの信号パターン例  
a) 他の $^1\text{H}$ 核との同種核カップリング, b)  $^{13}\text{C}$ および $^{29}\text{Si}$ 核との異種核カップリング

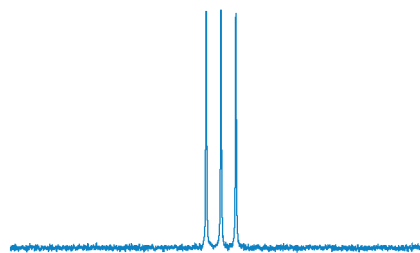


図4  $\text{CDCl}_3$ の $^{13}\text{C}$ 信号パターン

(メイン信号)の1.11%の強度で $^{13}\text{C}$ と結合した $^1\text{H}$ 信号( $^{13}\text{C}$ サテライト信号)で検出される。つまり、定量測定においては、積分をとる範囲にサテライト信号を含むか含まないかによって正確な積分比からの誤差要因になってしまう。そのため厳密な定量測定においては $^{13}\text{C}$ デカップリング( $^{13}\text{C}$ とのカップリングを消去する手法である)をしながら測定する。 $^{13}\text{C}$ デカップリングを行うとサテライト信号はダブルットの間点、つまりメイン信号の位置にシングレットで検出されるためメイン信号と重なるようになるため、信号同士が混みあってサテライト信号まで正確に積分をとりづらいケースで効果的である。

またカップリングの分裂パターンには法則性があり、前述のスピン量子数 $I$ の絶対値を用いて $2|I| + 1$ の分裂を生じる。そのため同位体標識された重溶媒である重クロロホルムの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを見ると $I = +1$ の $^2\text{H}$ 核一つとのカップリングにより等価なトリプレットの分裂パターンを示す(図4)。

またこの分裂幅(カップリング定数, $J$ 値等の名称で呼ばれる)は通常直接結合した場合に最も大きな分裂を示し、2結合以上離れた遠距離結合の場合は相対的に小さな分裂幅になる。HSQC(hetero-nuclear single quantum coherence)やHMBC(hetero-nuclear multiple bond connectivity)といった異種核間の相関を得る2次元NMR法ではこの分裂に応じた測定パラメータ(展開時間)を設定することで最も効率良くエネルギーの移動が起き、結果として相関信号を得ることができる。例えば $^1\text{H}$ と $^{13}\text{C}$ の相関を得る場合には装置メーカーのデフォルト条件で測定してもきれいなスペクトルを得られる。これは $^1\text{H}$ を共鳴させたエネルギーを $^{13}\text{C}$ へ移す過程が

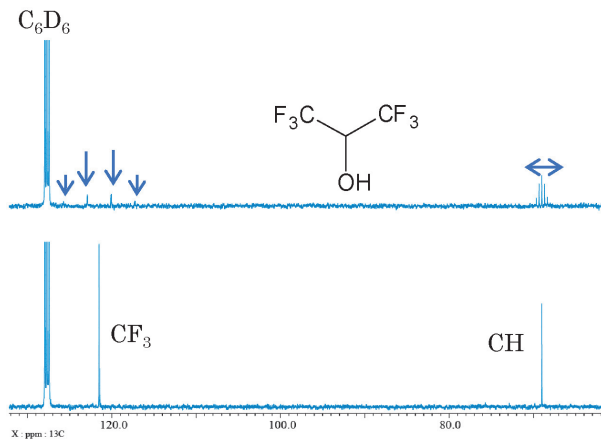


図5 HFIPの $^{13}\text{C}$ スペクトル

a)  $^{13}\text{C}$  観測  $^1\text{H}$  デカップリング, b)  $^{13}\text{C}$  観測  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  デカップリング

効率的に行われるという意味である。

一方  $^{19}\text{F}$  と  $^{13}\text{C}$  の相関を得たい場合には直接結合 ( $\text{F}-\text{C}$ ), 遠距離結合 ( $\text{F}-\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$  等) とともに  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  相関の展開時間では適切に信号が出ない ( $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$  のエネルギーの移動が起こりづらい) ため, 適正值を設定することが重要である。

1 次元 NMR においても  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR における多核種とのカップリングは異種核相互作用の証明にはなるが, 詳細な構造解析を行う場合は, より単純で信号強度の高いスペクトルで行うのが望ましい。図5は HFIP (hexafluoroisopropanol) の  $^{13}\text{C}$  スペクトルである。a) は普段一般的に行われる  $^1\text{H}$  デカップリングする測定の結果で, b) は  $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$  のデカップリングした測定結果である。a) では  $\text{CF}_3$  の  $^{13}\text{C}$  信号は直接結合による分裂で4重線 (quartet) に,  $\text{CH}$  の  $^{13}\text{C}$  信号は遠距離結合による分裂で7重線 (septet) に分裂するため, 複雑で信号強度も低い,  $^{19}\text{F}$  のデカップリングを加えることで非常に単純な1重線 (singlet) で観測され, 信号強度も増大するため, 解析しやすいスペクトルとなる。

### 3 実際の多核 NMR 測定例と注意点

#### 3.1 $^{19}\text{F}$ 核測定について

$^{19}\text{F}$  核は共鳴周波数で  $^1\text{H}$  の 94 % 程で,  $I = +1/2$ , 天然存在比 100 % であることから  $^1\text{H}$  に次いで高感度な核種である。一方で化学シフト範囲は有機フッ素に限っても  $>200$  ppm の広い範囲を持つ。これは  $^1\text{H}$  と比べて化学シフトのオーバーラップが少ないというメリットであり, 必要な励起帯域が広いというデメリットでもある。例えば 100 ppm の範囲に信号が出るとすれば必要な励起帯域は 400 MHz の装置で 37.6 kHz であるが, 600 MHz の装置の場合は 56.4 kHz に広がる。 $^1\text{H}$  の場合は 6 kHz (600 MHz で 10 ppm) 程度の範囲を励起できれば良いことを考えると非常に広帯域であるといえる。

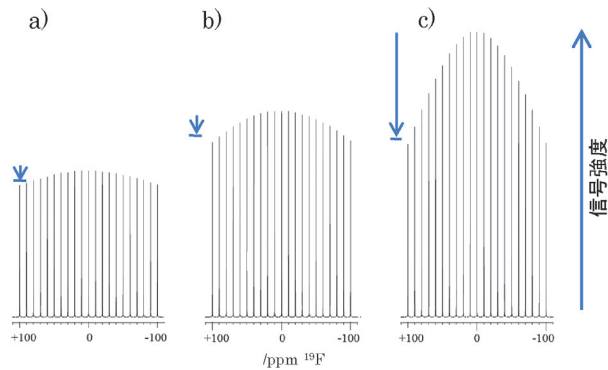


図6  $^{19}\text{F}$  の励起強度の比較

(a) フリップ角  $30^\circ$ , (b) フリップ角  $45^\circ$ , (c) フリップ角  $90^\circ$

$^{19}\text{F}$  核のような広い化学シフト範囲を持つ原子の測定においては1積算当たりの感度とのトレードオフにはなるがフリップ角を小さくすることでパルス幅が短くなり, 励起強度の変化をある程度低減することができる。図6はフリップ角と信号の励起強度の均一性を示したものである<sup>2)</sup>。600 MHz でパルス幅  $8 \mu\text{s}$  の NMR 装置を用いてヘキサフルオロベンゼンを, 信号の中心から照射中心を 10 ppm ずつずらして測定を行った結果である。フリップ角  $90^\circ$  のデータでは観測中心から 100 ppm 離れた信号では 39 % も強度が低下することに対して,  $45^\circ$  では 15 %,  $30^\circ$  では 10 % の強度低下に収まっている。またこの図から観測中心から高磁場側にずれても, 低磁場側にずれても強度は変わらないことがわかる。そのため, 図7a) のように両端の信号の中間点を観測中心に設定することで高磁場側と低磁場側のパルスの不完全励起による積分比のずれが少なくなる。試料として用いたエチル 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルエーテルは 100 ppm 以上の  $^{19}\text{F}$  の化学シフト範囲を持つ試料である。そして必要な励起帯域が広いということはこのような試料の  $^{19}\text{F}$  デカップリングを行う場合にはデカップリング帯域の広いデカップリングシーケンスと適切なデカップリング中心の設定が不可欠である。

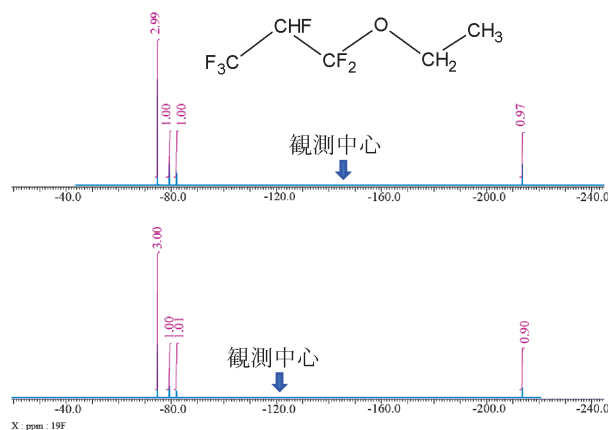


図7 観測中心を変化させた場合の積分比の比較

a)  $-144$  ppm, b)  $-120$  ppm

### 3.2 $^{29}\text{Si}$ 核測定について

前述の通り、 $^{29}\text{Si}$  は  $^{13}\text{C}$  よりも測定時間がかかる場合が多い核種であるが、スピン量子数が  $-1/2$  となるため  $^1\text{H}$  や  $^{13}\text{C}$  の  $+1/2$  とは符号が異なる点に注意が必要である。

通常  $^{13}\text{C}$  測定時には待ち時間、取り込み時間共にデカップリングを行うコンプリートデカップリングを行う。これにより  $^1\text{H}$  と結合した  $^{13}\text{C}$  は感度の良い  $^1\text{H}$  の磁化が核オーバーハウザー効果（以下 NOE と呼ぶ）により  $^{13}\text{C}$  へ移動し信号強度が増大する。一方近傍に  $^1\text{H}$  が結合している化合物の  $^{29}\text{Si}$  NMR 測定時にコンプリートデカップリングを行うと、スピン量子数の符号の異なる  $^1\text{H}$  の磁化は NOE によって  $^{29}\text{Si}$  の信号強度を減少させる働きをする。そのため  $^{29}\text{Si}$  測定の場合、待ち時間の間にデカップリングを行わないインバースゲートデカップリングを用いる。ただし前述の通り  $^{29}\text{Si}$  は緩和時間が長い化合物が多く、緩和時間に対して待ち時間が不足している場合には NOE の影響が残ってしまい信号強度が減少してしまう恐れがある。図 8 に縦緩和時間  $T_1$  の異なる三つの化合物（フェニルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン）の混合試料の  $^{29}\text{Si}$  スペクトルを示す。3 成分のうち 1 成分のみ  $T_1$  の短い成分となっている。測定の待ち時間は 210 s に設定しており、この

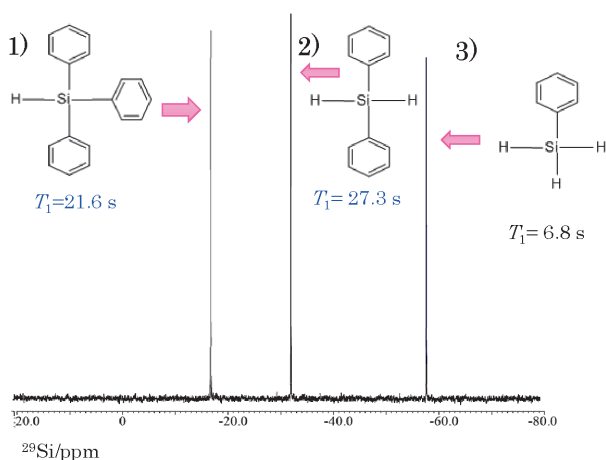


図 8 混合試料の  $^{29}\text{Si}$  スペクトル

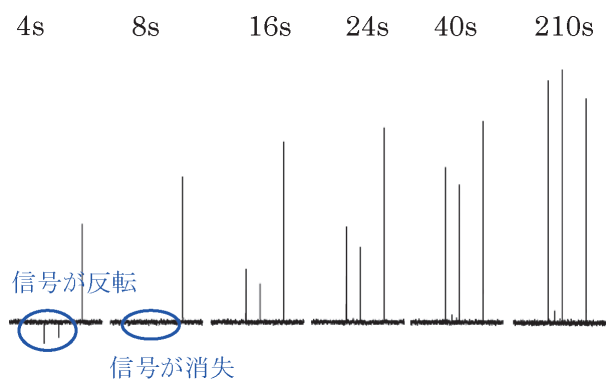


図 9 待ち時間可変実験

スペクトルでは三つの  $^{29}\text{Si}$  信号の強度も揃っていることがわかる。一方図 9 の実験で主に待ち時間を短い条件で測定したスペクトルでは異なった結果になっている。緩和時間に対して極端に待ち時間が足りない信号に関しては、 $^1\text{H}$  の NOE 磁化  $>$   $^{29}\text{Si}$  信号の磁化となり、信号の向きが反転する（図 9 待ち時間 4 s）。また  $^1\text{H}$  の NOE 磁化 =  $^{29}\text{Si}$  信号の磁化となると、信号が相殺されていくら積算しても信号が観測されない（図 9 待ち時間 8 s）。こういった条件も存在するため  $^{13}\text{C}$  NMR 以上に待ち時間のパラメータが重要となる。

このように緩和時間が非常に長い試料の積算効率を向上させるアプローチとして緩和試薬を添加する方法がある。緩和試薬とは試料の緩和時間を短くするために使用される常磁性物質のことを指す。常磁性体の持つ電子スピンの磁気モーメントと相互作用を起こすために常磁性緩和が働く。これは他の緩和機構に比べても非常に強力であるため、各信号の緩和時間が短くなり、 $^1\text{H}$  からの NOE の影響もほぼなくなる。有機溶媒では  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、水溶媒では  $\text{CuCl}_2$  や  $\text{GdCl}_3$  等が用いられる。図 10 は図 8 の試料に 10 mM  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  を添加して再度待ち時間可変実験を行った結果である。こちらでは信号の反転や、消失を起こらず待ち時間 24 s ですでに信号強度が揃っていることがわかる。このように緩和時間の長い多核種の測定においては緩和試薬の添加は効果的な手法である。

また  $^{29}\text{Si}$  はガラスに含まれる元素であるため、試料管や NMR 検出器のガラス素材からバックグラウンド信号が検出される。これは NMR でガラス材料等を測定したい場合にはバックグラウンド信号が解析を困難にさせてしまう、ということである。そういった場合にはパイレックス製の試料管を石英製の試料管やテフロン製の試料管に変更する、さらに  $^{29}\text{Si}$  のバックグラウンドが低減される専用の検出器を用いることが効果的である。図 11 a) はガラス素材を含む検出器とパイレックス製試料管を用いて測定したケイ酸ナトリウム水溶液の  $^{29}\text{Si}$  スペクトルである。-100 ppm 付近の信号はバックグラウンドと重なるためブロードな信号はこのままだと解析が困難である。一方 b) ではガラス素材を用いない  $^{29}\text{Si}$  バッ

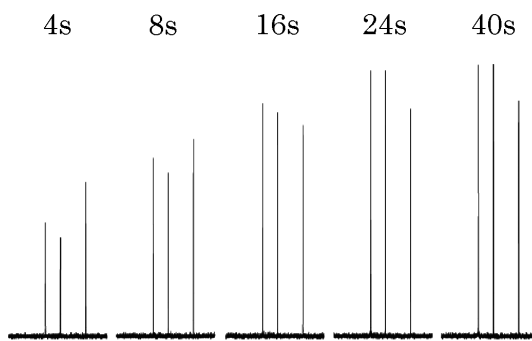


図 10  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  添加試料での待ち時間可変実験

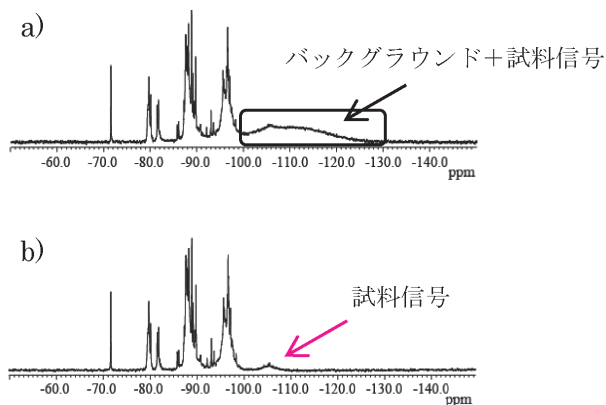


図 11 ケイ酸ナトリウム水溶液の  $^{29}\text{Si}$  NMR 比較

a) Plexiglas 試料管および通常の溶液 NMR 検出器での測定結果, b) テフロン試料管およびバックグラウンド低減タイプの NMR 検出器での測定結果

クグラウンドを低減した検出器とテフロン製試料管を用いたスペクトルである。こちらではきちんとブロードな信号を検出することが可能になる。

### 3.3 $^{15}\text{N}$ 核測定について

$^{15}\text{N}$  核は共鳴周波数で  $^1\text{H}$  の 10 % 程で,  $I = -1/2$ , 天然存在比 0.37 % であることから有機化合物としては一般的な元素であるものの,  $^{13}\text{C}$  と比べても約 1/45 の感度と, 非常に低感度な核種である。そのため  $^{15}\text{N}$  の直接観測の例は少ないが, 試料量, 溶解性が十分な試料であれば時間をかければ信号を観測することは可能である。図 12 はアデノシンのインバースゲートデカップリングでの  $^{15}\text{N}$  NMR の測定結果である。1 晩の積算結果とはいえすべての  $^{15}\text{N}$  信号が観測できている。また  $^{15}\text{N}$  はスピン量子数の符号が負であるため  $^{29}\text{Si}$  と同様に  $^1\text{H}$  の NOE の効果は  $^{15}\text{N}$  の信号を減少させる働きがある。ただし NH や  $\text{NH}_2$  のように直接  $^1\text{H}$  の結合した  $^{15}\text{N}$  の場合は,  $^{15}\text{N}$  自身の磁化  $\ll$   $^1\text{H}$  の NOE であるため, 図 13 の N1 信号に着目すると実はコンプリートデカップリングで  $^1\text{H}$  の NOE を観測するほうが符号は逆転するが信

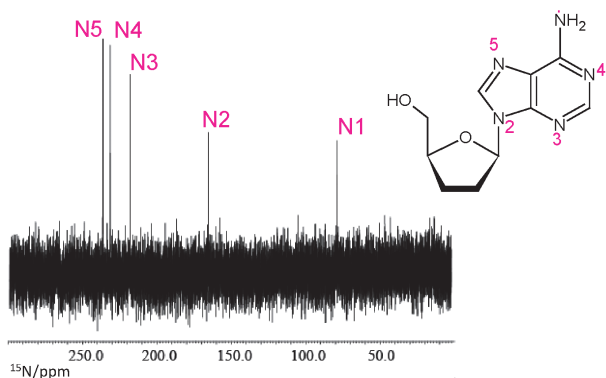


図 12 40 mg アデノシンの  $^{15}\text{N}$  スペクトル  
積算 4096 回, 測定時間 16 時間

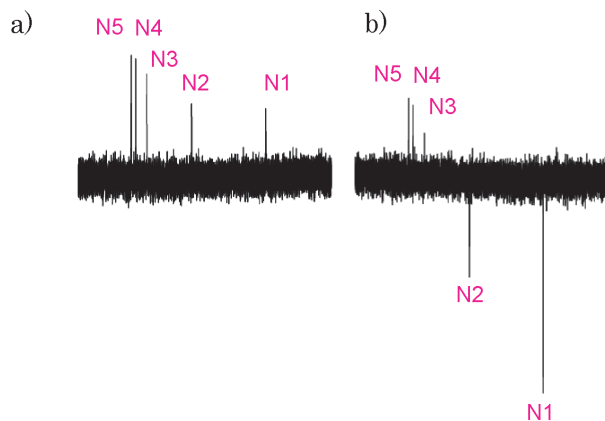


図 13 NOE 有り無し比較

a) NOE 無し, b) NOE 有り

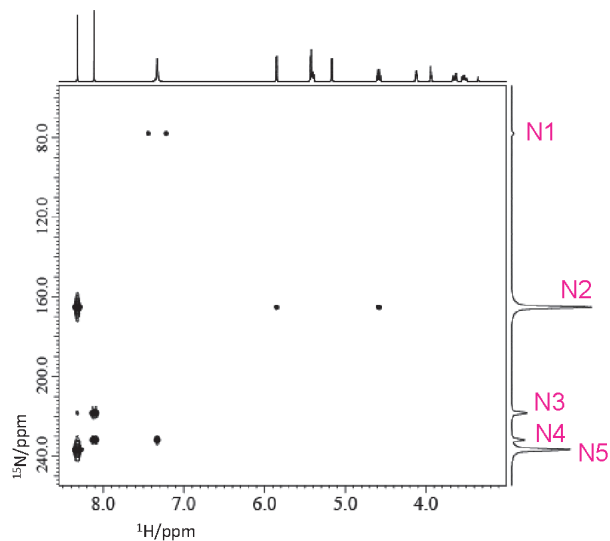


図 14  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC スペクトル  
積算 4 回, 測定時間 30 分

号は検出しやすい<sup>3)</sup>。

とはいえ長時間の積算を要するため, 手っ取り早く  $^{15}\text{N}$  信号の位置を確認したい, という場合には HMBC 法等の 2 次元 NMR を用いる方が短時間で信号を検出できる。3 結合以内に  $^1\text{H}$  信号がある化合物に限られるが, 図 14 に示すように  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC では 5 本の  $^{15}\text{N}$  信号の位置すべてがわずか 30 分で観測できている。

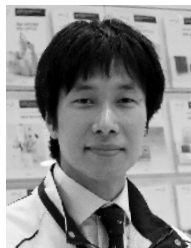
## 4 まとめ

本稿では,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  以外の溶液 NMR を測定してみようと考えている方々に向けて, いくつか核種ごとの特徴を紹介した。そのうえで  $^1\text{H}$  または  $^{13}\text{C}$  と同じ感覚で測定できるのか, できないのかを考えていただくとともに測定例の多い  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  の NMR に関して実例とおすすめの測定手法を紹介した。今回は紹介しきれなかったがスピン量子数  $\pm 1/2$  以外の核種についても NMR 測定によって有益な情報が得られるようなアプリケーションがあるため, 読者の皆様にはぜひ多核種の NMR もチャレ

ンジしていただき、それによって新たな多核 NMR の測定事例が増えていくことを期待したい。

#### 文 献

- 1) 2011 年 NMR ユーザーズミーティング資料  
NMR 基礎講座 ～溶液 NMR 多核測定入門～.
- 2) 2017 年 NMR ユーザーズミーティング資料  
NMR 講座 ～<sup>19</sup>F を含む化合物の測定テクニック～.
- 3) 2019 年 NMR 基礎型ユーザーズミーティング資料  
多核測定入門.



吉田 恵一 (YOSHIDA Keiichi)  
日本電子株式会社 NM 事業ユニット (〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2).  
《現在の研究テーマ》 溶液 NMR を用いた分析手法の開発. 《趣味》 旅行.  
E-mail : keyoshid@jeol.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.jeol.co.jp/>

関連製品ページ URL :

<https://www.jeol.co.jp/products/scientific/nmr/JNM-ECZL.html>

<https://www.jeol.co.jp/solutions/applications/meeting.html>

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための 241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だてとなっています。

#### 〈1 章 分析における試料前処理の基礎知識〉

- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法              | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理          |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法               | 12. 放射性核種分析のための前処理法               |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法           | 13. 脂質分析のための前処理法                  |
| 4. 金属試料分析のための前処理                 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理                 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い          | 15. イムノアッセイのための前処理法               |
| 6. 食品分析のための前処理法                  | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法         |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出)          | 18. セラミックス試料分析のための前処理法            |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出)           |                                   |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法             |                                   |

#### 〈2 章 分析試料の正しい取り扱いかた〉

- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液)                | 10. 岩石             |
| 2. 生体 (毛髪)                | 11. 食品 (農産物の残留農薬)  |
| 3. 金属 (非鉄金属)              | 12. ガラス            |
| 4. 金属 (鉄鋼)                | 13. 環境 (陸水)        |
| 5. 食品 (酒類)                | 14. 温泉付随ガス         |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料)        | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属)              | 16. 環境 (ダイオキシン類)   |
| 8. 考古資料                   | 17. 高分子材料          |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子           |

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。