

固体核磁気共鳴

1 はじめに

核磁気共鳴 (NMR) は有機化合物や有機天然物の構造解析において欠かせない分析法であり、化学、医薬分野で広く用いられている。その利用法の多くは化学構造解析や定量のために試料を溶媒に溶かして測定する溶液 NMR である。一方、医薬品製剤、高分子材料、無機材料など、固体材料の構造は材料物性に大きく影響するため、固体構造解析は極めて重要である。分析手法には X 線回折、赤外吸収分光、熱分析等種々あるが、その中でも固体 NMR は、結晶、非晶の分別、混合物の定量、分子間相互作用、配位数、分子運動など、他の分析法では得られない情報が得られるため、近年その重要性が広く認識されるようになってきた。とはいえ、なじみがない、難しそう、マニアック、といった理由で測定人口は溶液 NMR に比べ圧倒的に少ない。本稿では固体 NMR の入り口が少しでも広がるように、固体 NMR の特徴と応用例を紹介したい。

2 固体 NMR 装置の特徴：マジック角回転

NMR から得られる情報で最も有用な情報は化学シフトだろう。溶液 NMR では、これを頼りに官能基など核の化学環境の情報を得て、分裂幅 (J 結合)、積分値などと合わせ化学構造情報を取得する。化学シフトは、核をとりまく電子雲による遮蔽やまわりの原子や分子による誘起磁場によってきまり、その大きさは核が外部磁場に対しどのように配向しているかで変化する。溶液試料では、ブラウン運動により原子や分子が高速で等方的に運動しているため、化学シフトの平均値 (等方化学シフト σ_{iso}) が得られるが、固体試料では、単結晶でない限り外部磁場に対し原子や分子があらゆる角度をとるため、様々なシフト値を示し、線幅が広がってしまう。これを化学シフトの異方性という。そこで固体 NMR では、この異方性を消去して σ_{iso} を得るため、試料を静磁場の方向から 54.74° 傾けて数 kHz から数十 kHz の速さで高速回転させるマジック角回転 (magic angle spinning,

MAS) (図 1 左) を行う。具体的には、試料をセラミック製の試料管につめ、固体 NMR 専用のプローブ (検出器) に挿入し、乾燥空気の高圧を調整して回転制御を行う。固体 NMR 試料管は回転周波数に応じていくつかの外径のものがあり、それぞれ専用のプローブを用いる。日本電子製では 2023 年 9 月現在、外径 8 mm (最高回転周波数 8 kHz) から 0.75 mm (最高回転周波数 110 kHz) まで 7 種類の試料管を販売しており、用途に応じて使い分けられる (図 1 右)。有機固体材料で基本となる ^{13}C 観測では 3~4 mm 径で最高回転周波数が 20 kHz 程度のもがよく用いられる。一秒間に数万回、物理的に回転させるというのは中々すごい技術であり、一昔前は手動で高圧を調整して恐る恐る回転させたものだが、現在は試料回転制御が完全に自動化され、目的の周波数を入力するだけでよい。またごく最近ではオートサンプラーやオートチューンも可能なシステムも発売されており、溶液 NMR と同様にルーチン測定が可能になってきている。超電導磁石、分光計、ソフトウェアは溶液 NMR と共通なので、NMR 利用者であれば導入、運用のハードルは低い。

3 固体 NMR の基本測定

固体 NMR では、Single Pulse MAS, cross polarization MAS (CP/MAS), direct polarization MAS (DP/MAS) の三つが基本的な測定法となる。これらをマスターすれば固体 NMR の 8 割くらいの測定はカバーできるだろう。難しいイメージのある固体 NMR だが、2 次元 NMR を多く用いる溶液 NMR に比べると簡単かもしれない。Single Pulse は観測する核を直接励起して観測するだけの最もシンプルな測定法である。 ^1H や ^{19}F 、あるいは ^1H や ^{19}F との異種核間磁気双極子相互作用がほとんどない核 (^7Li , ^{27}Al , ^{29}Si など) を観測する場合に用いられる。一方、 ^{13}C など ^1H や ^{19}F との双極子相互作用がある核は、観測時に高出力デカップリングを用いる CP/MAS か DP/MAS で観測する。CP/MAS は感度の高い ^1H (または ^{19}F) と感度の低い ^{13}C との双極子相互作用を利用して交差分極 (cross polarization) することで、高感度な ^{13}C スペクトルを得る測定法である。また ^{13}C に比べ比較的緩和時間の短い ^1H を励起するため、積算ごとの待ち時間を短く設定でき、時間効率も良く、 ^{13}C 測定ファーストチョイスとなる。一方 DP/MAS は ^{13}C を直接励起、観測する方法で、感度は一般的に CP/MAS に劣るものの、CP/MAS ではできない定量測定や、ゲルやゴムなど運動性の高い試料の測定に用いられる。

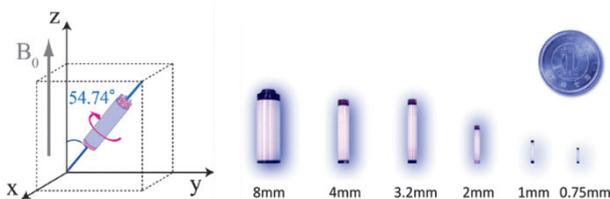


図 1 マジック角回転 (MAS) の模式図 (左) と固体 NMR 試料管 (右)

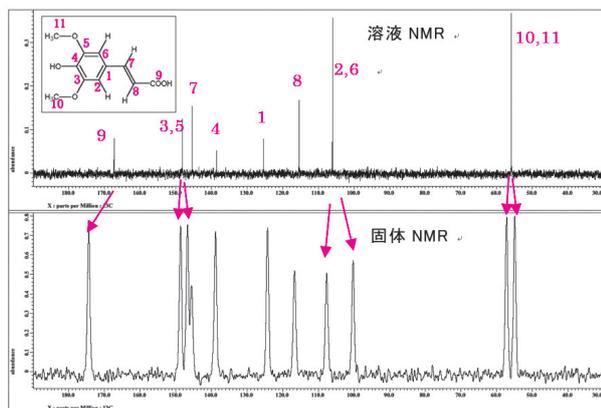


図2 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic acid の溶液 ^{13}C 及び固体 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル

4 固体 NMR 測定例

4.1 溶液 NMR スペクトルと固体 NMR スペクトル

まずは有機低分子の溶液 NMR および固体 NMR スペクトルの違いから固体 NMR の特徴を見てみよう。溶液 NMR では最も感度の良い ^1H 核の観測が最も基本的な測定である。一方、固体 NMR では ^1H 核の観測はあまり一般的ではない。溶液状態では分子の高い運動性によって平均化し無視できる ^1H 同士の双極子相互作用が、固体状態ではスペクトルを広幅化してしまい、MAS 下でも化学シフトの抽出を難しくするからである。そのため、有機物の固体 NMR では天然存在比が 1.1 % と低く同種核間の双極子相互作用を無視できる ^{13}C 観測が一般的となる。図2に 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic acid の溶液 ^{13}C 及び固体 ^{13}C CP/MAS スペクトルを示す。溶液 NMR では3と5, 2と6, 10と11の炭素は分子運動により、化学シフトが等価で区別されないのに対し、固体 NMR では結晶中でこれらが非等価なので異なるシフト値を示す。また9のカルボキシル炭素は固体中で大きく低磁場シフトしている。これは結晶中でカルボキシ基が水素結合を形成していることに起因する。このように、固体 NMR では固体中の局所構造を反映したスペクトルが得られる。

4.2 固体高分子材料の固体 NMR

高分子材料においても、固体 NMR は広く利用されており、溶媒に不溶な材料の NMR 測定や、固体高分子特有の性質（結晶/非晶、相分離、分子運動）の解析を行うのが主な目的である。例えばポリエチレンでは、非晶と結晶が異なる化学シフト値を示すため、定量条件で測定すれば結晶化度を求めることが出来る。また非晶と結晶に化学シフトの差がほとんどない場合でも、線幅の違いを利用した波形分離や運動性の違いを利用した種々の方法によって区別、解析可能である。ここでは、上述した固体 NMR の基本測定である CP/MAS 法と DP/MAS 法を用いた結晶/非晶の信号の同定や、運動性の解析例を紹介する¹⁾。図3に CP/MAS および DP/MAS 法で得た、結晶性高分子 poly-L-lactic acid (PLLA) の ^{13}C スペクトルの温度依存性を示す。DP/MAS では繰り返し時

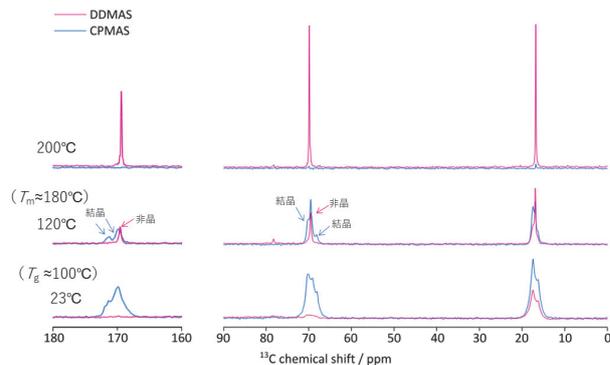


図3 PLLA の ^{13}C DP/MAS および CP/MAS スペクトルの温度依存性

間を比較的短い時間（2秒）に設定し、 ^{13}C 緩和時間の短い（運動性の高い）部位を強調した。PLLA のガラス転移点 (T_g) は 60~80 °C 程度、融点 (T_m) は 160~200 °C 程度である。 T_g 以下の 23 °C では、結晶部、非晶部ともに運動性が低いので CP/MAS のみ両部位の信号が現れるが、 T_g を超えると非晶部の運動性が高くなるため、DP/MAS スペクトルに非晶部の信号が現れる。結晶が融解する (T_m 以上になると)、CP/MAS では信号は現れず、DP/MAS で線幅の細い熔融状態の信号が観測される。このように、基本の2種の測定法を使い分けることで結晶/非晶部位のスペクトルの切り分けや運動状態の解析ができる。他にも ^{13}C 緩和時間の温度依存性による詳細な分子運動の解析²⁾ や、 ^1H 緩和時間時間を利用した方法でのブレンドや共重合体の相構造の解析^{3,4)} など、高分子材料においては多くの応用例がある。

5 まとめ

本稿では有機固体分子の固体 NMR 応用例を紹介したが、本技術は電池、触媒など無機材料分野でも広く用いられている。 ^{29}Si であれば、酸素との結合数 (MDTQ) や SiO_4 四面体の先の結合情報 (Q1, Q2, Q3, Q4) を、また ^{27}Al や ^{11}B 、その他多くの核の配位数を化学シフトから得ることができる。さらにガラス状態でも信号を得られるため、構造解析の有力な手段となっている。

上述のように装置の取り扱いはとても簡単になってきている。多くの分析機関で測定が可能なので、興味を持っていただいた方は、ぜひトライして頂きたい。

文 献

- 1) 日本電子アプリケーションノート, NM160009 (<https://www.jeol.co.jp/solutions/applications/details/NM160009.html>), (accessed 2023.11.17).
- 2) K. Yazawa, Y. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho, N. Asakawa : *J. Phys. Chem. B*, **114**, 1241 (2010).
- 3) A. Asano, M. Eguchi, M. Shimizu, T. Kurotsu : *Macromolecules*, **35**, 8819 (2002).
- 4) K. Yazawa, N. Asakawa, Y. Nishiyama : *Chem. Pap.*, **76**, 7783 (2022).

〔日本電子株式会社 矢澤 宏次〕