

固体 NMR 装置の紹介

前田 裕

教育・研究技術支援室 分析・物質技術系

概要

物質科学国際研究センター化学測定機器室は学内共同利用施設として、複数の核磁気共鳴装置 (NMR:Nuclear Magnetic Resonance) を保有している。NMR 測定で分子構造の解析を行なうには溶液状態の試料を用いるのが一般的だが、固体状態の試料を用いれば、固体固有の物性の解析が可能となる。測定法が溶液試料とは異なるため、固体測定専用の装置が必要になる。化学測定機器室保有の固体 NMR 装置を、測定法の簡単な原理、測定例と共に紹介する。

1 はじめに

核磁気共鳴装置は、溶液状態の試料を測定対象として、主に有機化合物、有機天然物の構造解析を行なうために広く利用されている。一方、溶媒に溶解しない物質や、溶解により構造が変化する物質の測定、さらに固体状態固有の構造情報を得る目的としては、固体 NMR 測定が有用である。

固体試料の NMR 測定は、原子の配向が固定されていることに起因する核間の強い相互作用のため、溶液 NMR 測定と同じ手法では高分解能化が実現できないが、固体試料測定用の装置の開発と測定手法の発見により、高分解能スペクトルが得られるようになり、汎用的に用いられるようになった。固体 NMR の測定対象は、無機塩、ガラス、セラミックス、ポリマー、ゴム、タンパク質、土壌、岩石、木材等、広範囲に及び、分子構造や組成、物性に関する情報が得られるようになった。

2 固体 NMR 測定法

NMR は磁場中に置かれた物質中の原子核が、特定の波長の電磁波に共鳴する現象を観測する測定法であり、核の周囲の環境の違いによる相互作用がスペクトルに反映される。溶液試料は、分子運動によって磁場と分子の配向が平均化されるが、固体試料はこの配向が固定されている。この違いにより固体 NMR は溶液に比べて種々の相互作用が大きく、かつ異方性を持つ。また、緩和時間が長くなるため感度が低下する。固体 NMR 測定に際しては、これらの相互作用の中から構造解析に必要な情報のみを観測し、不必要な相互作用は消去する必要がある。

固体試料の NMR 測定法は、異方性情報を得るために試料を回転させない広幅 NMR 法が、NMR 現象の発見当初より現在まで用いられているが、1980 年頃より、試料を高速回転させて異方性情報を消去する高分解能 NMR 法が普及し始め、現在広く用いられている。スピン 1/2 の核の測定では、CP/MAS 法が一般的に用いられ、スピン 1/2 以外の核の測定法としては、比較的最近開発された MQ-MAS 法が有用である。

2.1 CP/MAS 法

CP (Cross Polarization : 交差分極)、MAS (Magic Angle Spinning : マジック角回転) と称される手法によって高感度化、高分解能化を実現した測定法である。

交差分極は、共鳴周波数が低く、さらに緩和時間が長いために直接観測すると感度が悪い核にプロトンの磁化を移動して観測する方法であり、観測核とプロトンに $\gamma_X \cdot B_{1X} = \gamma_H \cdot B_{1H}$ を満たすラジオ波 B を照

射する事により、感度を γ_H / γ_X に向上させる (γ_H はプロトン、 γ_X は観測核の磁気回転比)。また、緩和時間がプロトンより長い核のパルス待ち時間を短縮することができ、積算効率が向上する。

マジック角回転は、異方性を影響を減少させるため、静磁場に対して $\theta = 54.7$ 度 ($3\cos^2 \theta = 1$) の角度で試料管を高速回転 (5~15kHz) させる方法である。静止状態の試料では、静磁場と分子の配向が固定されているため異方性が消去されず、スペクトルの線幅が広がるが、回転させることにより異方性が平均化される。さらにプロトン高出力デカップリングを併用して、MAS では消去しきれない双極子相互作用を消去する事により、高分解能スペクトルが得られる。

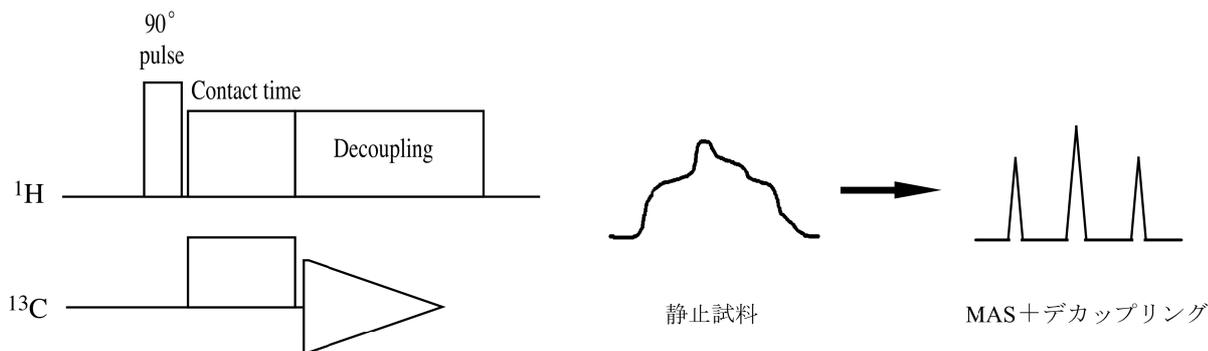


図 1. CP/MAS 法のパルスシーケンスと線形の変化

2.2 MQ-MAS 法

$I > 1/2$ の核は、核の電荷分布が球対称でないため核四極子モーメント Q を持つ。 Q と分子中の電場勾配との相互作用により単一のシグナルは線幅が広がり、また、核の周囲の電場勾配の対称性によって異なるパターンに分裂する。この影響は MAS のみでは除くことはできず、四極子核は測定困難核として、スピン $1/2$ の核に比べ、測定法の開発は遅れていた。2個の回転軸を有するプローブが理論的に有効であり、開発もされているが、機構が複雑なためあまり普及していない。

核四極子相互作用の2次の摂動による中央ピークの線形は、2つの角度依存項により規定されるので、特定の1軸方向で回転させる通常の MAS プローブで単に回転させるのでは相互作用を除くことはできない。この問題を解決するために、1995年に Frydman と Harwood が通常の MAS プローブを用い、 t_1 展開された磁化が t_2 の間に収束する際に、特定の条件で等方エコー信号が得られる事を利用し、2次元展開した FID の特定軸に等方 FID を構築する手法を提案した。この方法は MQ-MAS (Multi Quantum-MAS) 法と呼ばれ、通常の MAS プローブで四極子核の高分解能測定が可能になった。

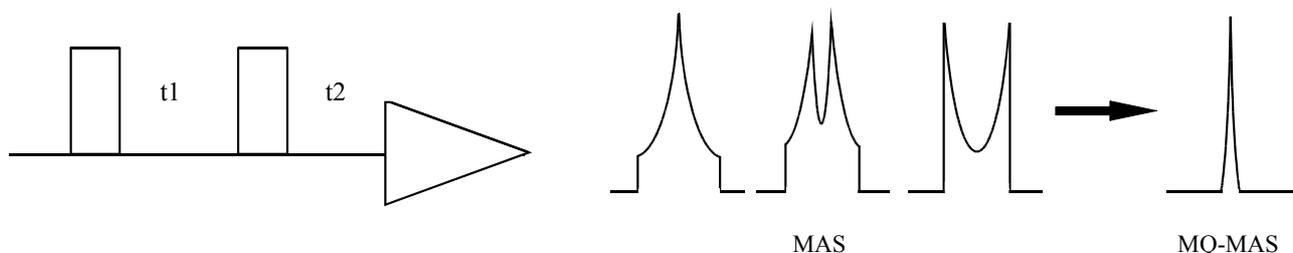


図 2. MQ-MAS 法のパルスシーケンスと線形の変化

3 固体 NMR 装置

固体 NMR 測定を行なうための装置は、超伝導マグネットをはじめ、分光計の基本的な部分は溶液用と共通であるが、固体の強い双極子相互作用を消去するため、高出力パワーアンプを追加する必要がある。プローブは固体試料管用のスピニング機構備えた固体試料管専用プローブを用いる。また、試料管回転用の高圧エアを供給するコンプレッサーが必要になる。

試料管は外径 4mm、長さ約 20mm であり、30~50mg の試料があれば空間を密に充填できる。試料の量が少ない場合は充填剤と混合すれば測定可能であるが、感度が悪くなる。

試料管は測定時に 5k~20kHz で高速回転させるため、耐性のある酸化ジルコニウムまたは窒化ケイ素製の物が用いられる。また、試料は遠心力によって圧力を受け、回転速度によっては温度が 50 度以上昇するため、熱や衝撃に対して不安定な物質は測定できない。その他、水分を含む物質、金属、導電性物質もプローブを損傷する可能性があり、測定できないので注意が必要である。



図 3. 700MHz 固体核磁気共鳴装置

化学測定機器室保有の固体 NMR 装置は、日本電子製 700MHz 固体核磁気共鳴装置 (ECA700) であり、4mm 試料管用プローブを備えている。測定時に試料が位置する中心磁場強度は 16.44T (^1H 共鳴周波数 700MHz) であり、液体ヘリウム中の超伝導マグネットにより強磁場を発生させている。

一般的に NMR の磁場強度はこの ^1H 共鳴周波数を用いて表われ、高磁場で測定する程、感度、分解能が向上するため、より高磁場な超伝導マグネットの開発がメーカーにより継続されている。現在製品化されているマグネットの最高磁場は 900MHz を越えた程度であり、このクラスになると装置が巨大になり、漏洩磁場も強くなるため、専用の建物が必要になる。



図 4. MAS プローブ

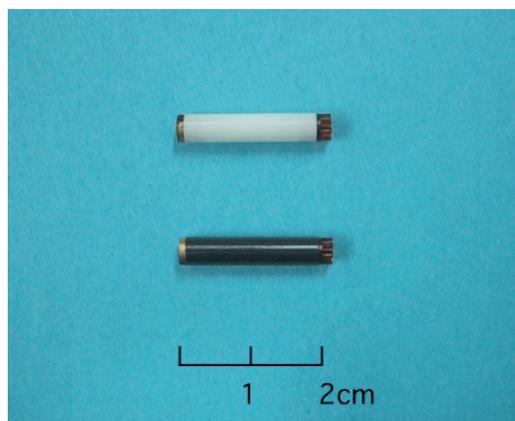


図 5. 試料管

(上 酸化ジルコニウム、下 窒化ケイ素)

4 測定例

700MHz 固体核磁気共鳴装置 (ECA700) による CP/MAS 法と MQ-MAS 法の測定例を示す。

4.1 測定法：CP/MAS、試料：ヘキサメチルベンゼン

スペクトルの右端のピークはメチル炭素、中央左のピークは芳香族炭素である。小さいピークは芳香族炭素のサイドバンドである。化学シフト異方性の大きい環境下の核のシグナルは、MAS のみでは消去しきれないサイドバンドが、メインピークから回転数に比例した距離に等間隔に現われ、信号強度も低速回転の場合はメインピークより大きい場合がある。サイドバンドとメインピークを区別するためには、異なる回転数で測定した際の、ピーク位置の変化によって判別する。

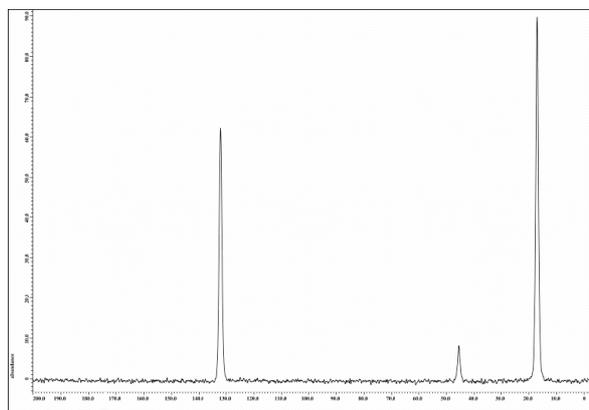


図 6. ヘキサメチルベンゼンの CP/MAS スペクトル

4.2 測定法：MQ-MAS、試料：硝酸ルビジウム

^{87}Rb は $I = 3/2$ で核四極子モーメントが存在し、また、核の周囲の環境は対称でないため電場勾配が存在し、MAS のみではピークが複雑な形状になる。

MQ-MAS 法により得られたスペクトルは、傾いた FID を縦軸に投影し、フーリエ変換して表示してある。縦軸に表示されているスペクトルが、高分解能化された等方スペクトル、横軸は通常 MAS スペクトルである。

MQ-MAS 法により、四極子相互作用のため広幅化したシグナルが、個々のサイトのピークに分離されていることがわかる。この効果は、高磁場で測定するほど顕著になる。

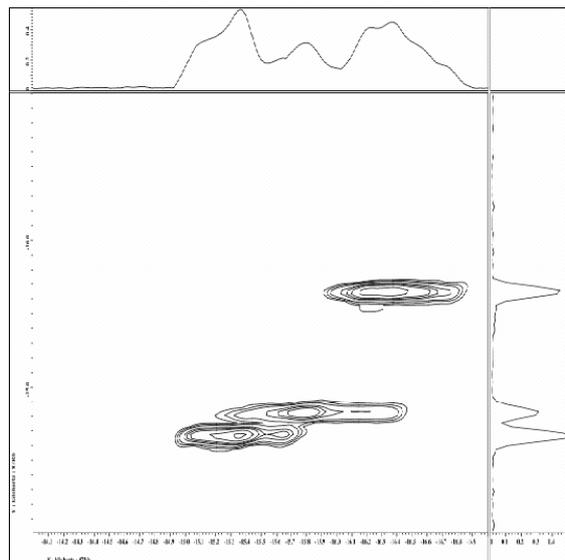


図 7. 硝酸ルビジウムの MQ-MAS スペクトル

5 おわりに

固体試料の NMR 測定法は、今後も分光計、プローブ、測定法の開発により、より少量の試料で、新たな情報を取得できる手法が確立されて行くと思われる。化学測定機器室の固体 NMR 装置に関しても、利用者の要望に応えるべく、設備を充実させて行きたい。

参考文献

- [1] 1997 日本電子分析機器ユーザーズミーティング資料「半整数スピン核の固体高分解能 NMR」
- [2] 2003 日本電子分析機器ユーザーズミーティング資料「固体 NMR 実践編」