溶液 NMR 測定における磁場と分解能および感度の比較検討

発表者氏名：尾山 公一　　技術分野　：分析・物質　　発表形式　：口頭発表

所　　属　：分析・物質技術支援室 組成分析・構造解析技術グループ

沢田義治（国立大学法人東海国立大学機構岐阜大学 高等研究院全学技術センター科学研究基盤技術支援室）

概要

400、500、600 および 800 MHz の核磁気共鳴装置 (NMR)を用いて、溶液 NMR の磁場の大きさの違いによる分解能および感度の比較検討を行なった。装置は名古屋大学と岐阜大学の NMR を用いた(図 1)。名古屋大学の NMR は、物質科学国際研究センター化学測定機器室の日本電子製の 400、500 および 600 MHz の装置を用いた。岐阜大学の NMR は、高等研究院科学研究基盤センター機器分析分野の Bruker 社製の 600 と 800 MHz の装置を用いた。溶液 NMR の測定では、測定対象となる化合物が溶媒に溶けなければならないという制約があるが、分解能や感度は固体 NMR と比べて圧倒的に優れていて情報量も極めて多い。また、質量分析に比べると感度は非常に低いが、図 2 のような低分子有機化合物の測定の場合、数ミリグラムのサンプルがあれば、原子同士のつながりや立体構造を明確に区別して構造解析することが可能である。質量分析が破壊分析でサンプルを失ってしまうのに対して、NMR 分析は非破壊分析であるため測定してもサンプルを失わない点が非常に大きなメリットであり多用される理由の一つである。大学における溶液 NMR 測定では図 2 のような有機化合物の測定に使用されることが多い。NMR 分析全体で考えた場合でもほとんどがこのような有機化合物の測定に使用されると考えて良い。しかし、サンプル量は常に十分な測定量があるとは限らない上、サンプルの性質が測定上問題となることがある。どの程度の濃度で測定するか、どの溶媒を使用するか、どのくらいの磁場の大きさのどのような測定方法を選択するかが測定データの質を大きく左右する。例えば、化合物の溶解度の特性上サンプル濃度を上げられないときは濃度の問題が重大な問題となる。また、4 級炭素は感度が低いことや立体的に混み入った構造では予想外の挙動を示すことなどを考慮した化合物の構造の特性を見極めた測定方法の選択が重要になることもある。研究のスピードに直結する積算回数の選択も重要な測定ファクターである。本調査研究では、測定条件の違いとしてサンプル濃度、磁場の大きさおよび積算回数に特に焦点を当てて行った。また、NMR の世界二大メーカを比較検討できたのも特徴である(図 1)。NMR 測定では低温で測定すると感度が向上することが知られている。今回、600、800 MHz の NMR 測定では液体ヘリウム温度で測定することができるクライオプローブを用いた測定を行うことができたので感度の限界にも挑戦した。測定化合物は、図 2 の **1** を主に用いて行った。2022 年現在で稼働している NMR 装置を用いて実測のデータを取得して測定の傾向や限界の実際について比較検討し、最新の溶液 NMR の測定指針の参考となる情報を得たので報告する。

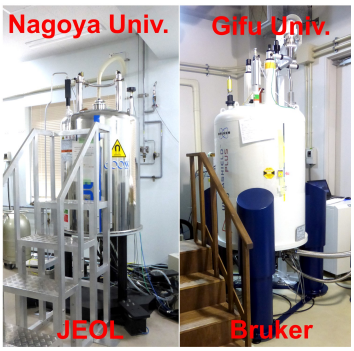

図 1. 600 MHz NMR

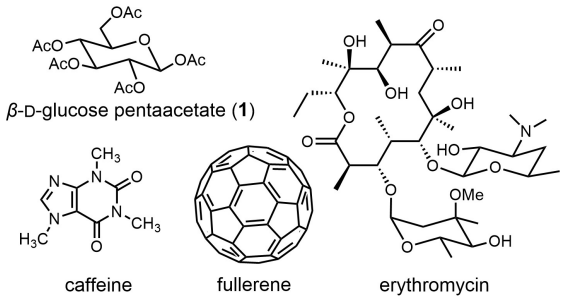

図 2. 溶液 NMR で測定される低分子有機化合物