



目 次

分析機器解説シリーズ (53)	1
液体専用機による固体 (粉末) 試料の 核磁気共鳴 (NMR) 測定法について	
装置利用経費表	7

★ 分析機器解説シリーズ (53) ★
液体専用機による固体 (粉末) 試料の
核磁気共鳴 (NMR) 測定法について

中央分析センター 坂 下 寛 文

1. はじめに

高分解能核磁気共鳴装置の固体専用機がここ 10 年間で急速な進歩をとげ注目をあびるようになって来た。この手の固体専用機はマジックアングルスピニングや交差分極、あるいは多重パルス法といった種々のテクニックを駆使して、液体に近い高分解能スペクトルを得るべく開発されている。この時に用いる固体試料は粉末試料であるが、物質の固体状態での構造、物性、分子運動等の情報を得ることが出来る。

固体 NMR は何もしなければ、とにかく得られるスペクトルがブロードで (シグナルの幅は液体にくらべて 100~1000 倍ぐらい広い)、シグナルがあるかないか程度の知見しか得られないことにある。

ブロードになる原因は化学シフトの異方性、磁気的な双極子-双極子相互作用、4 極子核 (核スピンの 1 以上のとき) と電場勾配との相互作用、分子運動の激しさ等々である。固体 NMR 専用機はこれらの原因を上にも述べたいくつかのテクニックで消し去ろうというものである。

とは言うものの、固体専用機は取り扱いが難しく、まともなスペクトルを得るにはかなりの技量が要求される。ここではより手軽な方法として (そして、ちょっと異端的な使用方法として)、液体専用機で固体粉末試料を測定したらどうなるかについて失敗も合わせて紹介したい。

2. 試料および測定準備

試料は D (-) -pantonyllactone なる分子性結晶の粉末である。この分子は図 1 (a) に示す構造をしており、結晶中では図 1 (b) に示すように水素結合を通して 2 量体を形成していると考えられている。この物質は図 1 (c) に示すような相転移を起こす。ここで、プラスチック相とは柔粘相とも言われ、固体であるが分子が激しく回転運動を行っている相である。結晶相ではこの回転運動はおだやかになっている。

NMR 試料管は液体専用の 5mm ϕ 管を用いた。この物質は 100°C では液体になるので、粉末を試料管に詰めてはお湯の中で温めて溶かし、をくりかえし、液体状態で 4cm の高さになるまで充填した。

NMR 装置は日本電子製の GSX500 を使用した。磁場強度は約 12 テスラで、観測核はプロトン (~500MHz) である。

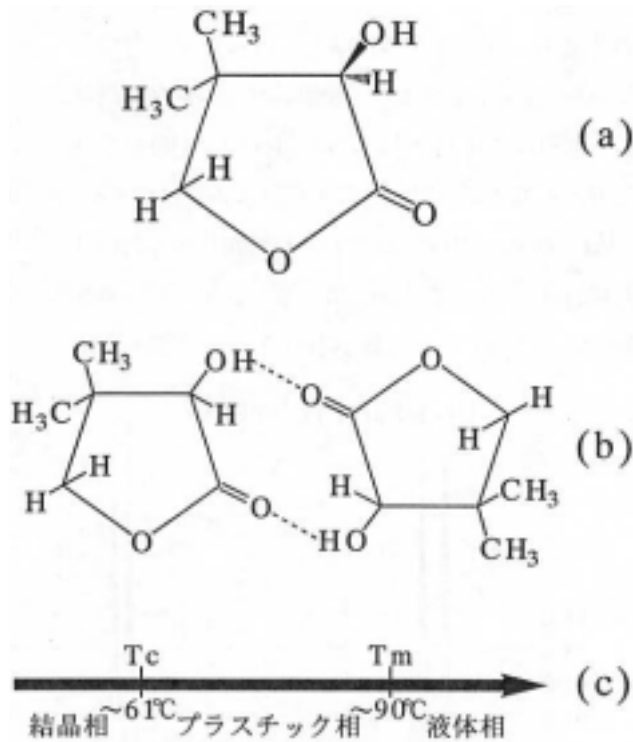


図 1

3. 磁場変動の問題

高分解能の NMR シグナルを得るためには試料部分の磁場を出来るだけ均一にする必要がある。液体の場合は①超伝導磁石の使用、②シム調整、③特定の核（たとえば観測核がプロトンのときは、デューテロン）の共鳴周波数をモニターすることにより磁場変動を検知し、フィードバックをかける（これを、磁場ロックと言う）、④磁場に平行な軸（普通は鉛直方向）のまわりの試料回転等により、磁場の安定度は $1/10^{10}$ に保たれている。従って、たとえば超伝導マグネット 12 テスラ (12 万ガウス) の場合、試料位置での磁場変動は 1.2×10^{-4} ガウス以内である。

固体試料の場合、上記③を行うことが出来ない。(粉末試料と混ぜても何の化学変化も起こさず、また試料が溶解することも無い溶媒が見つければ可能だが、ほとんど期待薄である)。従って、何らかの原因で（たとえば温度変化の測定時に、試料周辺のシムコイルやプローブがのびちぢみする、試料の帯磁率が変化する等）磁場が変動しても、そのまま放置するしか手がない。

②のシム調整は液体(今回は D-トルエンを使用)試料を別途用意し、この液体試料で行う。^{注)} そのあとで粉末試料と交換して測定にはいることになる。この時、シム調整は、粉末試料の測定温度範囲の中間くらいの温度で行うのが良い。今回は 60°C で行った。

図2にパントニールラクトンの500MHz ^1H -NMR スペクトルを示す。温度上昇とともにシグナル強度はだんだん強く、かつシャープになる。しかしながら、シグナルの位置はなめらかな温度依存性を示さず、時々左右にズレている。このズレは1/100 ガウスに相当し、温度上昇とともにこの程度の磁場変動は必ず存在する。図3は一連の温度依存性測定の中で、磁場の一様性が良かった場合 (a) と、悪かった場合 (b) を示す。(a) ではスピンスピンカップリングが良くわかるが、(b) では分離が不明瞭となっている。

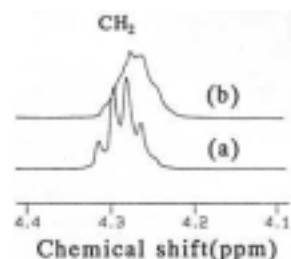


図3

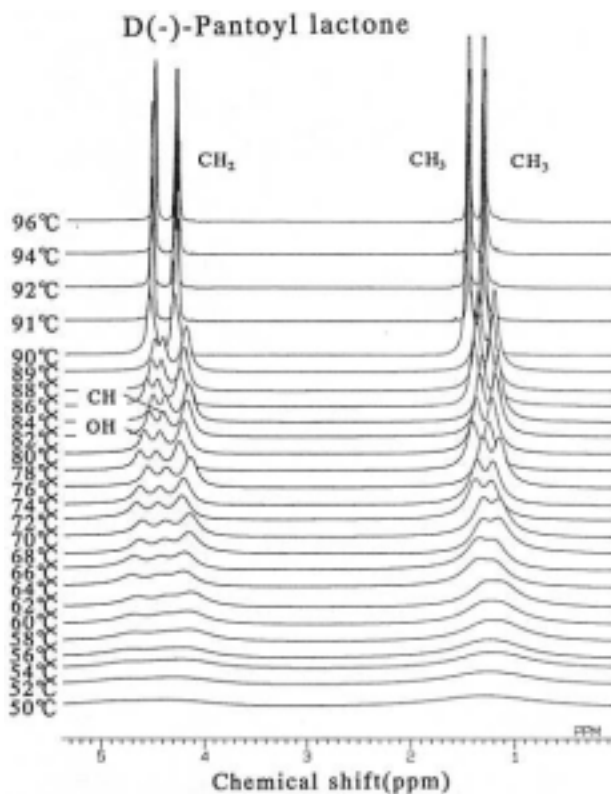


図2

注) NMR試料管に手作りの細い管を入れ2重管にするか、あるいはマイクロセルなるもの(これも2重管構造)を購入し、粉末試料と液体試料を別々に充填し、シム調整を行う方法もある。この場合は、液体試料をうまく選べば③の磁場ロックをも行うことができる。私はこれらの方法もためしてみたが、試料管の回転ムラが激しく、従ってロックシグナルの変動が大きすぎて、まともにシム調整を行うことが出来なかった。これは、固体と液体を2重管にして充填したので、お互いの比重の違い等から、試料回転をした際にくびり運動をするためと考えられる(このくびり運動を避けるために試料の回転数をいろいろ変えてやってみたが回転ムラは除去出来なかった)。液体試料同士の2重管ではこの様なことはない。

4. 化学シフトの基準はどうするか

NMR の共鳴周波数の基準を決めるためには標準物質（TMS：テトラメチルシラン等）を必要とする。2重管で注）で述べた様な回転ムラが起これなければ、2重管が望ましい。これだと温度変化の測定を行っても、常に標準位置からの化学シフトを知ることが出来る。

回転ムラの問題と、2重管方式では標準物質のシグナルと粉末試料のブロードなシグナルとが重なる場合があるという理由から、今回は普通の試料管を使用した。3節で述べたシム調整の時にD-トルエンにTMSを混ぜて、化学シフトの原点を決めた。

5. 受信コイルのゲインが大きすぎる場合

一般に固体粉末状態ではシグナル強度は弱いので、受信コイルのゲインは（コンピュータ操作で自動でやると）大きく設定される。このゲインのまま温度依存性のスペクトルをとると、図4に示すように、シグナル強度が強くなるのに比例してベースラインのリップルがしだいに顕著になる。これは、AD（アナログ-デジタル信号）変換器のダイナミックレンジと関係しているためである。ちなみに、正常なスペクトルが得られている図2ではレシーバゲインは2であるが、図4の異常な場合は12である（値が大きい方がゲインが大）。従って、スペクトルの温度依存性を調べようとする時などは、相転移などでシグナル強度がどれくらい増加するかをあらかじめ調べておく必要がある。

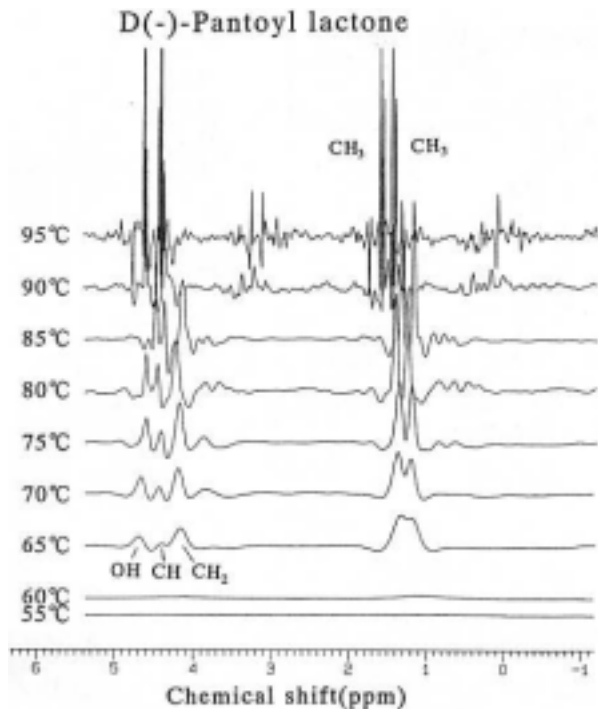


図4

6. 化学シフトの温度依存性は追跡可能か

図2は¹H-NMR スペクトルの温度依存性を示すが、すでに磁場変動のところでは指摘したように化学シフトは0.1ppm (≒1/100 ガウス) 程度変動する(図2の場合、基準は60°CでのTMSを0ppmとした)。従って、化学シフトを直接読み取りグラフにするとジグザグな曲線しか得られない。しかしながら、シグナル間の化学シフト差をとれば磁場変動の影響を消し去ることが出来る。

図5はCHとOHプロトンシグナルの化学シフトの温度依存性を示す。T_cでは変化は見られないが、T_mでは明瞭なジャンプが見られる。図中の曲線は示差走査熱量計(DSC)で測った吸熱ピークである。

図6は92°CのD-トルエンでシム調整を行った後、粉末試料について89°Cから100°Cまで測定した例である。この程度の狭い温度範囲であれば、磁場変動も少なく、化学シフトの値を直接読み取ることが出来る。また、CH₂のスピン-スピン結合が明瞭に見えていることから、磁場の均一度も良く保たれていることがわかる。さらには、ダイマーの水素結合に参与しているプロトン(OH)シグナルのふるまいから、T_mを境にして液体では水素結合がより切断されていることがわかる。

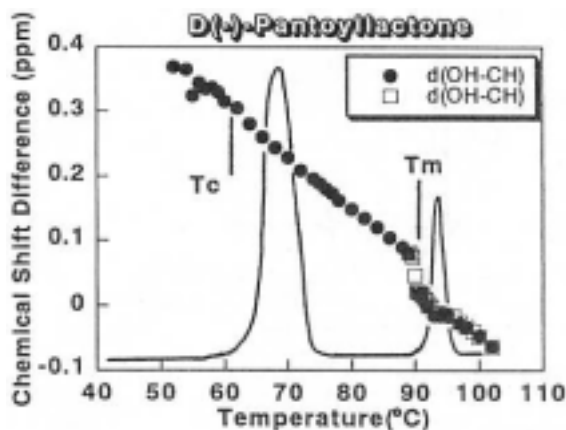


図5

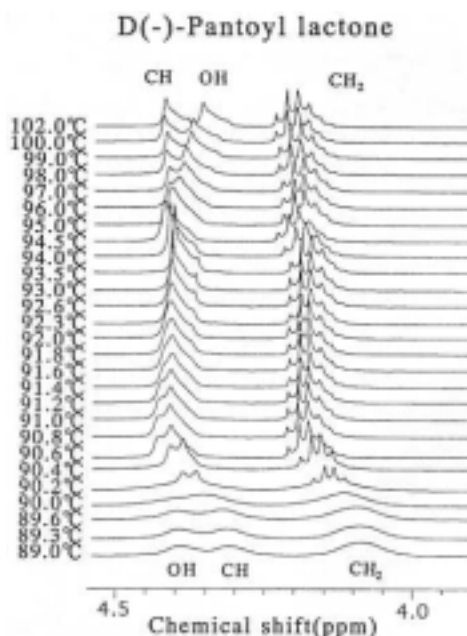


図6

7. 積分強度と半値幅

図7に積分強度の温度依存性を示す。固体状態ではOHとCHとCH₂のシグナル同士(第1のグループ)、また2個CH₃シグナル同士(第2のグループ)が重なっているため、図中ではそれ

それぞれのグループ内での強度を足し合わせたものをプロットしてある。強度は T_c めがけて急激に増加するが、プラスチック相ではほぼ一定となり、 T_m で不連続な変化を示す。80°Cあたりから高温側では、シグナルの分離が良くなり、それぞれのシグナルごとに積分強度をとることも出来る。

シグナル幅はいわゆる2次モーメントに相当するもので、シグナル間の重なりが少なければ求めることが出来る。(バントニールラクトンの場合には、2本の CH_3 シグナルが分離してゆく様子を半値幅の測定から見る事が出来る)。

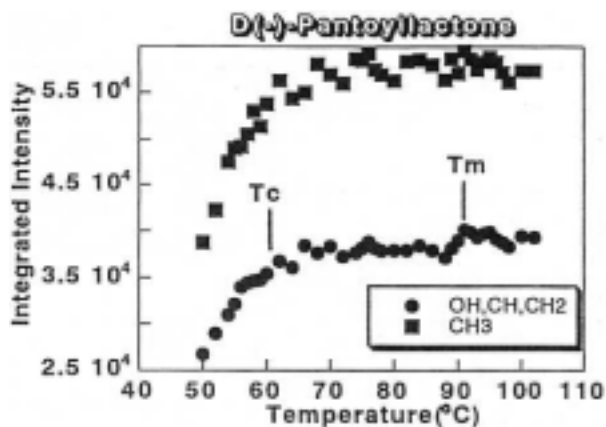


図 7

8. まとめ

固体粉末試料を液体専用機でも測定することが出来るし、有用な情報を得ることが出来ることを示した。緩和測定 (T_1 , $T_{1\rho}$, T_2) については何も述べなかったが、手間暇をいとわなければ可能である。固体中の分子運動と緩和時間との関係は昔の教科書に書いてあるので参照していただきたい。¹⁾

文 献

1) アブラガム著、核の磁性 (上、下)、吉岡書店

中央分析センター（筑紫地区）装置利用経費表

No.	装 置 名	利 用 経 費 (円)				備 考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	*エスカスキャンニングオージェ 表面分析装置	4,000	3,000			件数+時間
2	オージェ電子分光分析装置			5,000		教官が操作
3	X線光電子分光分析装置	未 定				教官が操作
4	蛍光X線分析装置			1,000		
5	エネルギー分散型X線回折計	2,000		1,000		件数又は日
6	*4軸型自動X線回折計	10,000				1日
7	島津X線回折計			500		
8	集中法粉末X線回折計	2,000	2,000	1,000	1,000	
9	Weissenbergカメラ	2,000		1,000		
10	X線小角散乱装置			4,000		
11	*超伝導核磁気共鳴装置	2,000	6,000			1件は20分以内。 20分増すごとに2,000円追加
12	*多核種用FT型NMR (JNM-FX-100型)		3,000			試料は依頼者が調整
13	レーザー粒径解析装置			3,000		
14	顕微赤外分光光度計				500	付属装置使用の場合は 500円追加
15	赤外分光時計				500	
16	原子間力顕微鏡			1,000		カンチレバーは利用者で用意
17	超高压物性測定装置			10,000	1,000	1件は2週間以内
18	示差走査熱量計			1,000 1,500	500 1,000	標準型 低温型
19	双子型恒温壁熱量計				800	
20	熱分析装置			500		
21	光散乱光度計			3,000		
22	汎用型滴定記録装置			500		
23	雰囲気中液体急冷装置			5,000		ノズル持参
24	ラウエカメラ			200		
25	高周波2極スパッタ装置	2,000		1,000		
26	ラバープレス	1,000		500		1回
27	*水銀圧入式ポロシメーター	1,000				

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
(2) 上記経費表中の*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
(3) 利用時間は1時間単位で計算します。

中央分析センター工学分室装置利用経費表

No.	装 置 名	利 用 経 費 (円)				備 考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	核磁気共鳴吸収装置 (R-24B)	1,000			700	
2	※核磁気共鳴吸収装置 (R-600)	2,000				
3	核磁気共鳴吸収装置 (R-90H)	1,000		700		
4	※超伝導核磁気共鳴吸収装置 (JNM-GSX400) ☆	1,000				加算料金(温度変化1点につき昇温:400円 低温:500円 長時間測定:1,000円)
5	※超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AC-250P)	2,000				長時間測定 3,500円 温度変化 400円/点(高温) 1,000円/点(低温)
6	※超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AMX500)	2,000				通常測定料金 2,000円 (1件は20分以内,20分増す毎に2,000円加算)
7	ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS-7000)	3,000		1,000		チャート 2m 以上の場合は A : 1,000円/m, B : 500円/m を加算
8	※質量分析計 (M-2500)	15,000	5,000			
9	誘導結合プラズマ質量分析装置 (PMS-2000) ☆	2,000 から			2,000	レーザー, ETV 導入は1時間につき 500円加算
10	金属中水素分析装置 (EMGA-1110A) ☆	600		300		校正 A:1,000円/回 B: 600円/回
11	X線回折計 (XD-D1) ☆	1,500			500	
12	X線構造解析装置 (M18XHF)	6,000 4,000		3,000 2,000		イメージングプレート 小角 X線散乱
13	X線回折計 (RINT)				1,000	
14	エネルギー分散型 X線分析装置 ☆				800	
15	走査型電子顕微鏡 (ABT-32) ☆	1,000			500	フィルム代は別料金
16	走査型電子顕微鏡 (MSM-6)	2,000		1,000		200円/写真1枚
17	走査型プローブ顕微鏡 (D-3000) ☆	5,000 から			1,000	
18	※超高分解能走査型電子顕微鏡 (S-900)	20,000				
19	※透過型電子顕微鏡 (H-500)	4,000				
20	イオンコーティング装置 ☆				100	
21	※イオンコーティング装置		200			
22	金属顕微鏡 ☆				100	フィルムは各自持参
23	フーリエ変換赤外分光光度計 ☆	1,000 から			500	付属品による測定 顕微測定 透過・反射法 500円加算 顕微 ATR, 顕微 RAS 1,000円加算
24	レーザラマン分光光度計			2,000		
25	分光けい光光度計	700			300	
26	※ピコ秒蛍光寿命測定装置		1,000			
27	円二色分散計				2,000	
28	熱分析システム ☆	2,000			1,000	
29	示差走査熱量計	1,000			500	
30	高速液体クロマトグラフ ☆				400	
31	マイクロフォトメーター ☆			50		チャート 100円/m を加算
32	表面張力測定装置 ☆		600		300	
33	インピーダンス測定装置 ☆				100	
34	高速比表面積・細孔分布測定装置				1,000	
35	精密天秤	300			100	
36	カールフィッシャ水分計 ☆	500 1,000			300 500	直接測定 気化装置使用
37	プラズマデポジション装置				1,000	
38	※イオンシンニング装置	2,000				
40	電気炉 ☆				150	
41	材料試験機 ☆	2,000			500	
42	画像処理解析装置 ☆				500	

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
(2) 上記経費表中の※印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
(3) 上記経費表中の☆印は、センター所管装置を示します。