

7 固体 NMR の基本的測定と最新機器・応用技術の紹介

山形大学工学部 技術部
計測技術室 水口 敬

1. はじめに

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) 現象が見出されてから約 60 年が経つ今、物理、化学、医学などの分野において NMR はなくてはならない測定方法となっている。

山形大学工学部においても、4 台の NMR が設置されており、多くのユーザーによって利用されている。しかし、ほとんどの場合が溶液での測定であり、固体 NMR の測定はごく一部の研究室でのみ利用されている。

本稿では、より多くの方に固体 NMR を知って頂けるよう、400 MHz NMR (図 1) での固体 NMR の基本的な測定方法について紹介するとともに、昨年度個人研修で参加させて頂いた JEOL ユーザーズミーティングでの新型固体 NMR 用プローブについて紹介する。



図 1. 多目的用 400 MHz NMR

2. 固体 NMR

従来、NMR において扱われる物質は基本的に溶液であった。固体では液体に比べ、分子・原子運動が非常に遅いため、

- 双極子-双極子相互作用による異方的な局所磁場が平均化されない。
- 化学シフトの異方性が大きく現れる。
- スピン-格子緩和時間が長い。

といった理由によって、スペクトルの線幅が液体の NMR (数 Hz) に比べて幅広くなり (数十 kHz)、高分解能スペクトルを得ることができなかった。しかし、以下のような NMR 技術の進歩により固体 NMR は実用化された。

1) MAS (マジック角度回転)

静磁場に対して 54.44° (マジック角度) でサンプルを回転させることで異方的な相互作用 (双極子相互作用、化学シフト異方性) を消すことができる (図 2)。

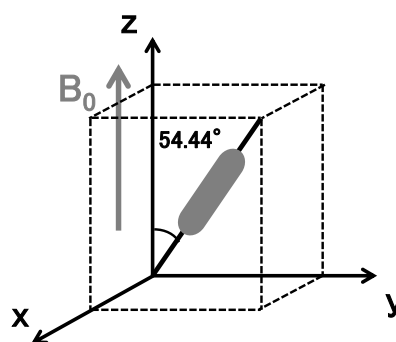


図 2. マジック角回転

2) CP (交差分極)

2 種類の核のスピロック周波数が一致したときに両磁化の交換が起こる現象を利用し、緩和時間の長い核の磁化を緩和時間

の短い核に移すことでエネルギーを逃がすことができる。

この2つを組み合わせた固体高分解能 NMR を CP-MAS 法と呼び、固体でありながらも線幅が先鋭化されたスペクトルを得ることができる。また、合わせて高出力 (100 W 程度) のデカップラーを用いることで、分解能を大きく向上させることができる (図3)。



図3. CP-MAS 法と高出力デカップラーを用いた固体 NMR スペクトルのイメージ

3. 測定方法

実際の測定では固体 NMR 専用のプローブとサンプルチューブ (図4) を用いて、外部磁気に対しマジック角度で傾けたサンプルを 5 kHz という高速で回転させ測定を行なっている。



図4. 固体用プローブ (左) と固体用サンプルチューブ (右)

4. 超高速 MAS による固体 NMR

昨年度、個人研修として東京大学の日本電子産学連携室と JEOL RESONANCE が主催する NMR ユーザーズミーティングに参加した。そこで紹介されていたのが 110 kHz という超高速 MAS を可能にする 0.75 mm サンプルチューブと新型 MAS プローブであった。これによりさらなる高分解能測定や、いままで測定が困難だった核種における測定の可能性が広がった。

5. おわりに

今後、溶液の測定にかぎらず、固体の NMR もさらに多くの方々に利用頂き、教育・研究に活用頂ければ幸いである。

謝辞

固体 NMR の測定についてご指導頂いた本学 岡田修司 教授、落合文吾 教授、帯刀陽子 助教 に厚く感謝申し上げます。

参考文献

安藤喬士, 宗宮 創: これならわかる NMR — そのコンセプトと使い方 —, 化学同人 (1997)

安藤 勲 編: 高分子の固体 NMR, 講談社 (1994)

JEOL RESONANCE: 2012NMR ユーザーズミーティング 資料