

# ●核磁気共鳴 (NMR) 分光法

基盤技術研究所 窪田耕三

## 1 はじめに

1946年に核磁気共鳴(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)現象が見いだされてから60年余り、NMR分光法は、今では分子分光学の中心的な存在のひとつとなっており、有機化合物の化学構造解析には必須の分析手法となっている。また化学以外でも様々な分野で応用されており、例えばMRI診断法として医療の現場で使用されていることは、一般に認知されている応用例として挙げられる。

NMR法は他の主要な分光法、例えば、赤外分光法や紫外可視分光法と比較して測定感度が低いことが難点であった。しかしながら単一パルス利用するFT(フーリエ変換) - NMR法の出現により、測定データの積算が可能となり、また超伝導磁石の導入により、それまでの電磁石より高い磁場が使えるようになった。これらを含む種々の技術的な発展により、現在では、天然存在比が低くても核磁気モーメントを有する核であれば、NMR測定が可能となった。

弊社では、2007年にNMR装置を增強し、固体NMR測定や磁場勾配を利用した測定を実施する環境を整えた。本稿では、NMR測定法およびNMR装置について簡単に説明し、幾つかの測定事例を紹介する。

## 2 NMR分光法

### 2.1 NMRとは

NMR法とは、非常に大雑把に言えば、核スピンのエネルギーの吸収・放出現象を観測するものであり、磁場中の試料分子にラジオ波を照射したときの共鳴周波数を測定する手法である。全ての核種で測定可能という訳ではなく次項で述べる条件を満たすものに限られる。例えば $^1\text{H}$ は、NMR測定可能核種であり、且つ感度も高いため、NMR法において最も利用頻度の高い核種となっている。NMR法で観測される共鳴周波数は、同種の核でもその化学的環境により僅かに異なる。また観測シグナルは隣接した原子核の影響を受けて分裂する。これらのNMR測定により得られる情報は、試料分子の化学構造を推定するのに非常に有用な手がかりとなる。NMR測定の詳細な測定原理については、高度な科学的・技術的要素を含んで複雑であるためこの場での説明は控える。現在まで数多くの書籍が出されているので、興味がある方は参照していただきたい<sup>1)~4)</sup>。

### 2.2 測定核種

全ての原子核は核スピン量子数 $I$ で特徴づけられ、0または $1/2$ の倍数の値を持つ。核スピン量子数 $I=0$ の核は、核磁気共鳴現象を示さないため、NMR法での測定は原理的に不可能である。ほとんどの元素に核スピン量子数を持つ同位体が存在するため、大半の元素が原理的にはNMR観測が可能である。しかしながら一般的に高分解能のスペクトルが得られるのは $I=1/2$ の核種である。NMR法でよく利用される核種と相対感度を表1にまとめた<sup>1)</sup>。有機化合物の構造決定には $^1\text{H}$ -NMR測定および $^{13}\text{C}$ -NMR測定が一般に利用されている。表1から分かるように $^{13}\text{C}$ は $^1\text{H}$ に比較して感度がかなり低い。しかしながら測定装置や測定手法の進歩により、分子量にもよるが数十mg程度のサンプル量があれば、十分に満足できるスペクトルが得られるようになっている。

表1 スピン量子数 $1/2$ の核の性質

核の種類	天然存在比 (%)	共鳴周波数 (MHz) <sup>※1)</sup>	相対感度 <sup>※2)</sup>
$^1\text{H}$	99.98	400	1.0
$^{13}\text{C}$	1.11	100.6	$1.76 \times 10^{-4}$
$^{15}\text{N}$	0.37	40.5	$3.85 \times 10^{-6}$
$^{19}\text{F}$	100	376.3	0.83
$^{29}\text{Si}$	4.7	79.5	$3.69 \times 10^{-4}$
$^{31}\text{P}$	100	161.9	$6.63 \times 10^{-2}$

※1)  $^1\text{H}$ を400MHzとしたときの値

※2) 核固有の感度と天然存在比を考慮した値

### 2.3 装置構成

NMR装置の基本的な構成を図1に示す。NMR装置は大きく分けて、超伝導磁石、プローブ、分光計、コンピューターからなる。今回導入した装置(日本電子製JNM-ECA400)では、 $^1\text{H}$ の共鳴周波数が400MHzとなる超伝導磁石を持ち、プローブの交換により溶液測定と固体測定の両方に対応できる仕様となっている。

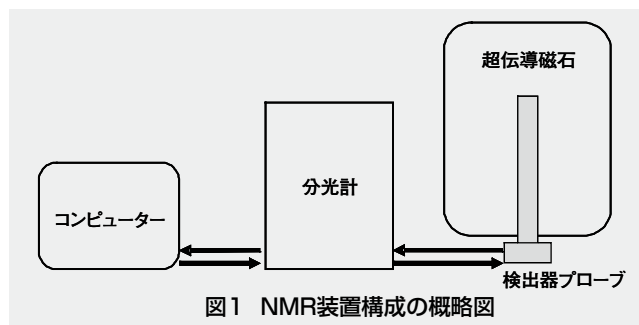


図1 NMR装置構成の概略図

### 2.4 固体NMR<sup>2),4)</sup>

NMR測定をおこなうときの試料形態は基本的に液状(通常は重溶媒溶液)であり、通常的手法で固体試料を測定すると、磁

気双極子相互作用や化学シフト異方性などの影響により非常に幅広い線幅のスペクトルしか得られない。しかしながら以下に示す測定技術の開発により、固体高分解能NMR測定が可能となった。

①マジック角回転 (Magic Angle Spinning, MAS)

外部磁場に対して、角度 $54^{\circ}44'$  ( $3\cos 2\theta - 1 = 0$ となる角度)傾けて高速回転しながらNMRを測定することで、線幅を広げている原因である磁気双極子相互作用と化学シフト異方性を消去する手法。

②高出力デカップリング

$^1\text{H}$ からの強い双極子相互作用を取り除くために、広い領域をカバーする高出力のデカップリングをおこなう手法。

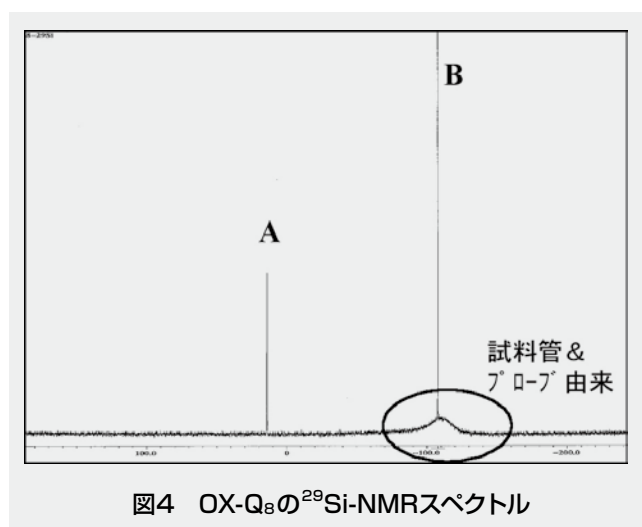
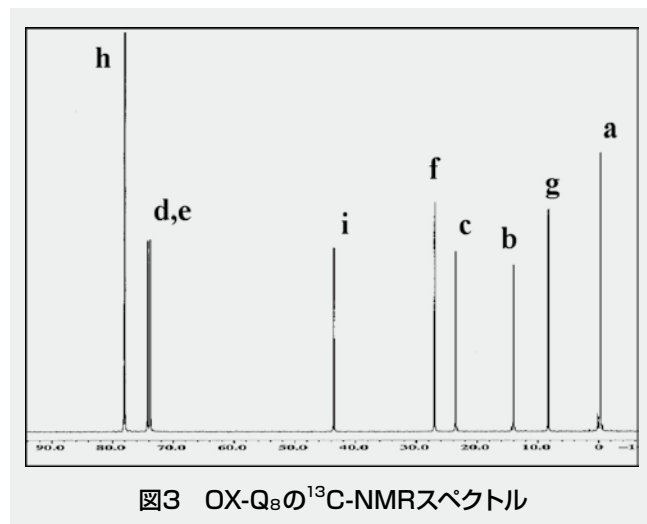
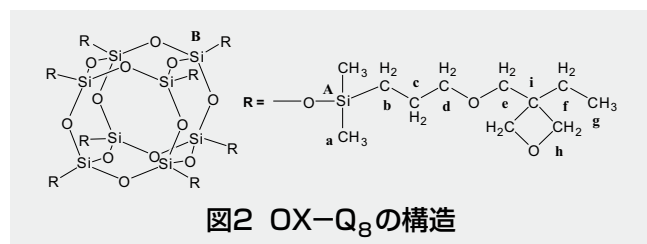
③交差分極 (Cross Polarization, CP)

$^1\text{H}$ からの $^{13}\text{C}$ に磁化を移すパルステクニックであり、測定時間を大幅に短縮させることができる測定手法。

### 3 測定事例

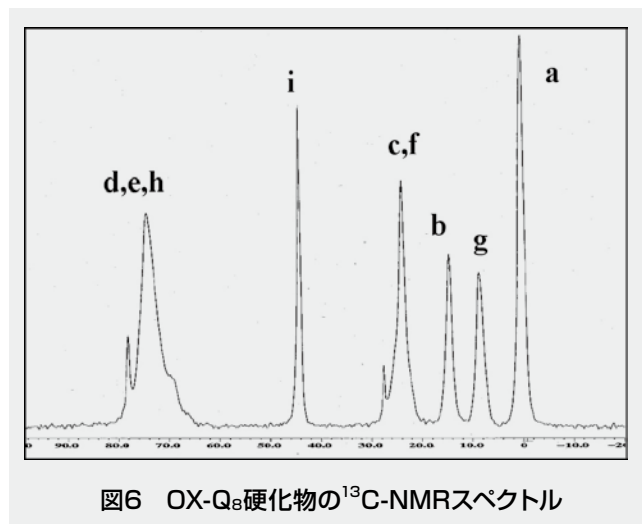
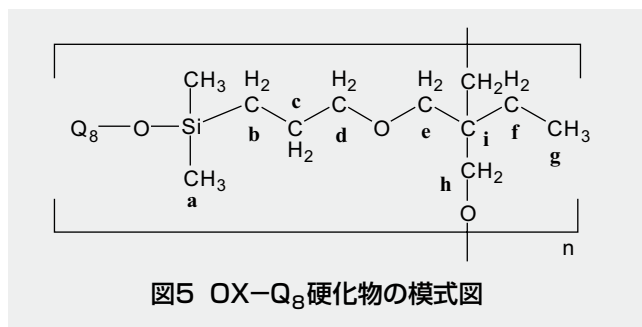
#### 3.1 溶液NMR測定

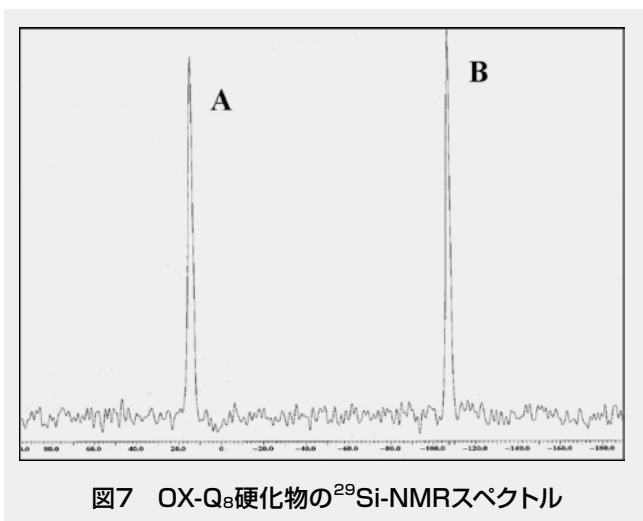
図2に示す有機ケイ素化合物(OX-Q<sub>8</sub>)について重ベンゼン中でのNMR測定を実施した。 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル、 $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルを図3、図4に示す。 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルからは、オキセタン環含有側鎖を構成する炭素原子が観測できていることが分かる。 $^{29}\text{Si}$ -NMRからは、カゴ構造を形成するSi原子および側鎖のSi原子に由来する2本とシャープなシグナルが確認できる。また $^{29}\text{Si}$ -NMRでは試料管およびプローブのガラス材料に由来するブロードなシグナルがバックグラウンドとして観測される。



#### 3.2 固体NMR測定

OX-Q<sub>8</sub>のオキセタン環を開環重合させた硬化物は(図5参照)、架橋構造により溶媒に不溶であるため溶液NMRは測定できない。そこで固体NMR測定を実施した。硬化物の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル、 $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルを図6、図7に示す。溶液のスペクトルと比較するとシグナルがかなりブロードであるものの、主構造の解析には充分有用となるデータが得られていることが確認できる。また $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルでは、試料に由来する2本のシグナルのみが観測される。固体測定では、試料管やプローブにSi材料を用いていないため、溶液測定スペクトルのようなバックグラウンドはみられない。





#### 4 おわりに

NMR分析法を用いた構造解析について、実施例を交えて紹介した。最初に述べたように有機化合物の分析においてNMR法は無くてはならないものとなっている。更にNMR法の応用範囲は幅広く、分子構造や分子動力学に関する数多くの情報を我々に与えてくれる。これまでに非常に多くの測定手法が報告されており、現在でもハード面、ソフト面で技術は日々進歩している。そのような中でNMR装置の能力を最大限に活かし、いかに製品開発に活用するかは、使う側の能力が問われるところである。今後もNMRに関する知識、分析経験を深めていく努力を重ねていきたい。

#### 引用文献

- 1) T.D.W.Claridge 著, 竹内敬人, 西川実希 訳, “有機化学のための高分解能NMRテクニック”, 講談社サイエンティフィク (2004)
- 2) 安藤喬志, 宗宮創, “これならわかるNMR”, 化学同人 (1997)
- 3) R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morrill 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本治 訳, “有機化合物のスペクトルによる同定法 第5版”, 東京化学同人(1992)
- 4) E.D.Becker 著, 齊藤肇, 神藤平三郎 訳, “高分解能NMR”, 東京化学同人(1983)