

## 固体 NMR 法の開発

### Development of Solid-State NMR Methods

竹腰清乃理

京都大学大学院理学研究科化学

K. Takegoshi

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

#### 1. はじめに

我々の研究室には4台の0~10Tの超伝導磁石があり、それを用いて核磁気共鳴 ( Nuclear Magnetic Resonance: NMR ) の研究を行っている。いづれの磁石も大量の寒剤 ( 液体ヘリウム, 液体窒素 ) を必要とし、まさしく低温物質科学センターの恩恵を受けているが、行っている研究そのものは「低温」には直接関係ないものが多く、本センター誌にふさわしような低温科学の研究の話ではないことをあらかじめお詫びしておく。もちろん NMR は低温物性においても強力な手法[1]であるが、本項では、我々がしている固体高分解能 NMR について紹介する。

NMR に関与する相互作用はそう多くはなく、磁場とスピンのゼーマン相互作用、電子による磁場の遮蔽を表した化学シフト相互作用、スピン間の双極子相互作用と電子を介した間接スピン - スピン ( $J$ ) 相互作用などがあげられる。核スピン量子数が1以上の核の場合には四極子相互作用を考えなければならないが、ここでは取り上げない。超伝導磁石により発生した外部磁場 ( 静磁場 ) とのゼーマン相互作用が桁違いに大きいため、通常これを0次の非摂動ハミルトニアンとし、その他の相互作用は摂動として取り扱われる。試料中の種々の同種核スピンの各々の NMR 周波数は、これらの相互作用の1次摂動を受けてシフト・分裂し、線幅・緩和時間は主に2次以上の摂動で説明される。以下で考える固体の NMR スペクトルの高分解能化には、各スピン相互作用の静磁場とのゼーマン相互作用と交換する部分 ( 1次摂動部分 ) を考慮することになる。

#### 2. 固体高分解能 NMR の方法

ここでは粉末試料の高分解能 NMR を考える。主な測定対象となっているのは、有機物にふんだんに存在する  $^{12}\text{C}$  や  $^{14}\text{N}$  の安定同位体である  $^{13}\text{C}$  と  $^{15}\text{N}$  などのスピン量子数 = 1/2 の核であり、これらのスピン 1/2 の核の固体高分解能 NMR 測定に用いられるマジック角試料回転法 ( Magic angle spinning : MAS ) とデカップリングについて簡単に解説する。ここでは、高分解能スペクトル = 磁氣的に異なるスピン毎に1本のシャープなピークになっているものと定義し、とりあえず溶液のスペクトルのように化学シフトで分離した  $^{13}\text{C}$  の NMR スペクトルを得ることを考える。 $^{13}\text{C}$  の天然存在比は1%であり  $^{13}\text{C}$  スピン間の相互作用は無視できる。従って、一般の有機分子で  $^{13}\text{C}$  の NMR 共鳴周波数を決めているものは、化学シフト相互作用と近傍の  $^1\text{H}$  との双極子相互作用と間接スピン - スピン ( $J$ ) 相互作用である。

溶液 NMR では、試料分子の等方回転速度（周波数）が磁場中の核のゼーマン差周波数よりも格段に早いために、スピン相互作用の中で磁場との角度に依存した部分は運動により等方平均化され、多くの相互作用は消失してしまう。このために、溶液のスペクトルは化学シフト相互作用と間接スピン-スピン相互作用（ $J$  相互作用）の等方平均値のみで記述することが出来る。つまり、溶かすだけでさほど努力なしに高分解能なスペクトルを観測することが出来る。一方、粉末試料においては、分子は固定されているために、試料内の微結晶の向きの分布に応じたスペクトルの連続的な分布、いわゆる粉末パターンが観測される。つまり、高分解能測定のためには異方的な相互作用を人為的に除去する必要がある。その代表的な方法として、試料のマジック角回転法（Magic-Angle Spinning: MAS）という手法がある。

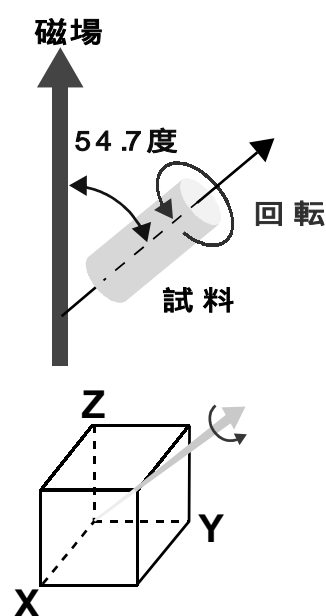
## 2-1. マジック角試料回転法

MAS とは、磁場に対して約 54.7 度（MAS 角と呼ばれる）傾けた軸周りに試料を高速回転する手法である（図 1）。この回転軸は磁場に対して (1, 1, 1) 軸方向になっているために、MAS を試料の側から見ると、磁場の方向が  $x \ y \ z \ x \dots$  と高速に変わっていることになる。これは、溶液における等方的な分子運動の近似にしかすぎないが、静磁場に平行な成分（1 次摂動部分）を平均化するのに必要な運動だけを人為的に起こしていると言える。

MAS による平均化を速やかに起こすことが出来れば、化学シフトや双極子相互作用は全て等方平均化されるので、あたかも溶液のようなスペクトルを得ることが出来る。では回転がどの位速くなければいけないかというのは、平均化の対象となる相互作用によりスピン系の時間推進が起こるタイムスケールよりも速くということなので、相互作用の最大値（in Hz）よりも速く回転すれば良いと言える。例えば、 $^{13}\text{C}$  の化学シフトの異方性は静磁場に比例して、静磁場の 200 ppm 程度であるから、 $^{13}\text{C}$  の共鳴周波数が 100 MHz の磁場では 20 kHz で回転することで、化学シフトの異方性を消去できる。現在市販の MAS 装置での回転速度は 30 kHz 程度が上限であるので、 $^{13}\text{C}$  のシフト異方性の平均化は可能である。一方、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  の双極子相互作用は 40 kHz と大きいので、MAS では平均化できない。そこで、デカップリングという方法を併用する。

## 2-2. デカップリング

デカップリングは溶液の NMR においては  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  間の  $J$  相互作用を、固体においては  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  間の双極子および  $J$  相互作用を消去するために用いられている。具体的には、 $^1\text{H}$  にラジオ波照射する。これにより、 $|1/2 \rangle - |1/2 \rangle$  の遷移が起こり、 $^1\text{H}$  が  $^{13}\text{C}$  の位置に作る磁場が反転する。反転の速度が  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  双極子相互作用による線幅（ $\sim 40$  kHz）よりも速ければ、この相互作用による線幅は消去される。反転の速度は照射したラジオ波の強度  $H_1$  で決まり、 $^1\text{H}$  の場合、 $H_1 = 10$  ガウスで約 43 kHz である。通常、数 100W のアンプを用いて 20 ガウス程度の強度の照射を行う。溶液の場合は  $J$  相互作用



XYZが等価になる！

図 1 マジック角

用の値が数 10 Hz と小さいために 固体のような高強度の照射は必要ない。

図 2 (a) に静止した粉末試料の  $^{13}\text{C}$  のスペクトルを模式的に示した。化学シフトの異方性 (CSA) と  $^1\text{H}$  との相互作用により有用な情報は得られない。(b) は静止粉末試料で  $^1\text{H}$  のデカップリングを行った場合のスペクトルを示す。この特徴的な線形は  $^{13}\text{C}$  の化学シフト異方性による粉末パターンと呼ばれる。(c, d) に  $^1\text{H}$  デカップルを行いつつ MAS を行った場合のスペクトルを示した。(c) は MAS が十分に速くない場合で、回転周期間にサイドバンドが出てしまう。回転が十分に速いと一本のシャープなピークになる(d)。

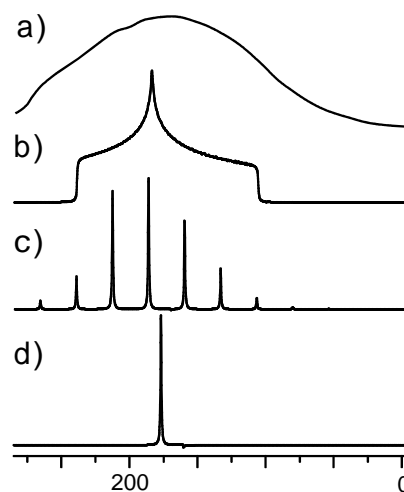
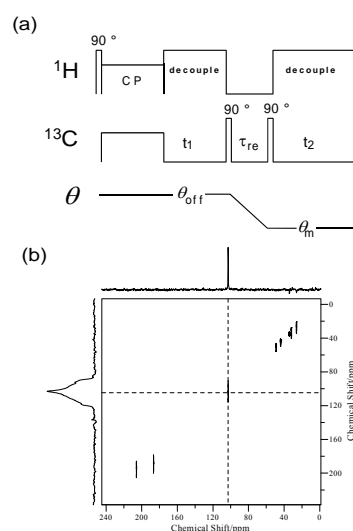


図 2 粉末NMRスペクトルに対するデカップリングとMASの効果

### 3. 相互作用の消去と復活

MAS 法はスピン量子数が  $1/2$  の核 (例えば,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) の高分解能測定に必須の方法になっているが、せっかく分子の構造研究に有用な情報である化学シフト異方性を消してしまって観測しないというのはもったいない。そこで、化学シフト異方性を観測する方法として、いろいろな方法が提案されているが、ここでは Switching-Angle Sample Spinning: SASS 法について紹介する。この方法の原理は、試料回転軸の傾き角 ( $\theta$ ) が理想的な MAS 角からずれると、中途半端な平均化が起こり元の異方的な相互作用が  $\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$  倍に縮小した線形が観測されるという事に依っている ( $\theta = \cos^{-1} 1/3$  が MAS 角)。これを 2次元 NMR 法と組み合わせる。つまり、 $^{13}\text{C}$  の横磁化を作り、MAS 角よりずれた角度で  $t_1$  だけ時間推進した後で MAS に戻して観測する (図 3 (a))。得られた信号を 2次元フーリエ変換すると各々の等方的な化学シフト位置の縦軸方向に化学シフト異方性 (CSA) による粉末パターンが分離測定される (図 3 (b))、CSA の値を決定できる。

デカップリングで消える双極子相互作用を復活させることも可能である。単純にデカップリングをやめれば  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  双極子相互作用は復活するが、実は  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  双極子相互作用による影響のために  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  双極子相互作用のみによる線形を観測することは出来ない。そこで、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  双極子相互作用は消すが  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  双極子相互作用は消さないというラジオ波照射法を工夫して行うことで解決する。図 4 はそのような工夫を行って測定した N-confused tetraphenylporphyrin 化合物の  $^{15}\text{N}$  スペクトルであり、N-H 距離は  $1.11\text{\AA}$  と得られた。



(a) Pulse sequence for a SASS experiment  
(b) 2D SASS spectrum of dimedone.

図 3 試料回転角スイッチ法 (SASS)法

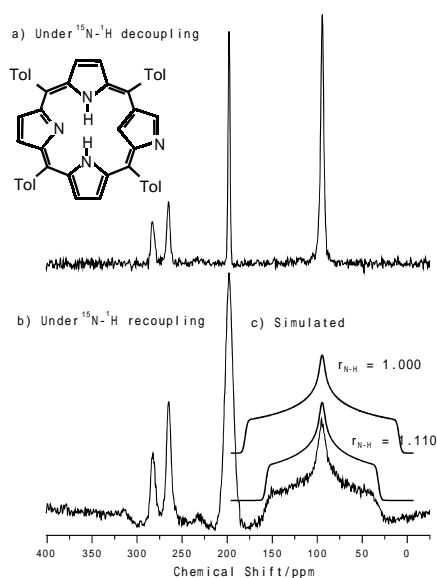


図 4 双極子相互作用の復活 (リカップリング)

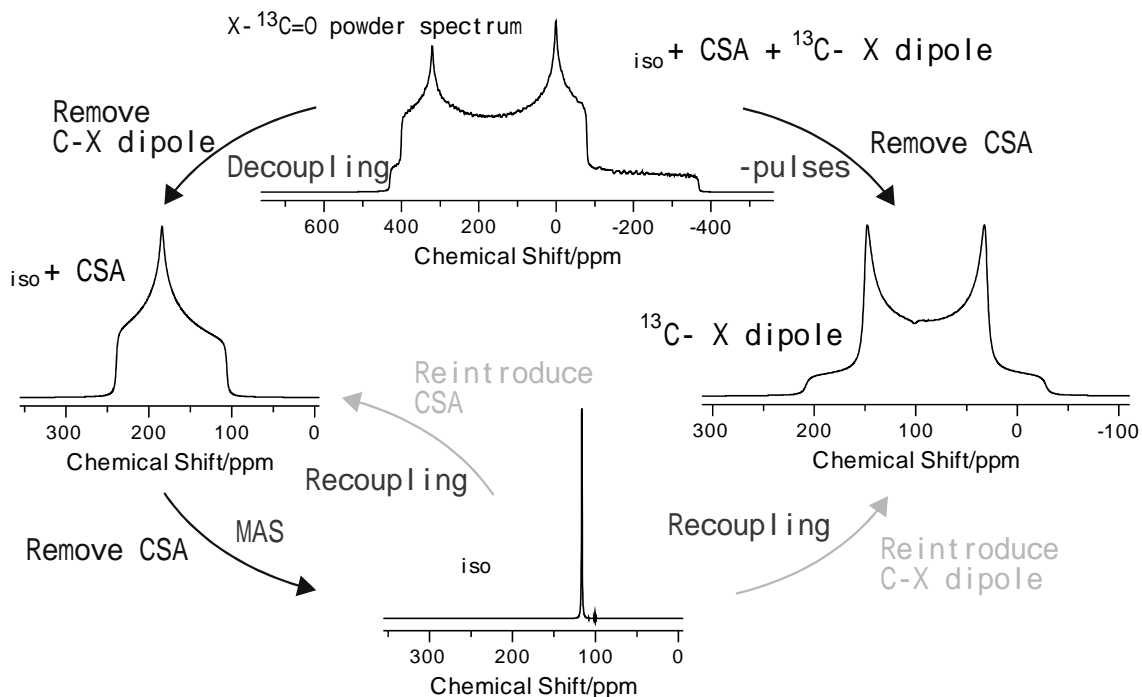


図5 デカップリングとリカップリング

#### 4. さいごに

このように NMR，特に固体高分解能 NMR 法では，さまざまな位相・強度のラジオ波照射や試料回転などをうまく組み合わせることにより化学シフトや双極子相互作用などのスピン相互作用を人為的に操作する事が出来る． 図5 はその様子をまとめた物である． そのため，nm から nm 以下のオーダーの分子構造や Hz から数 100MHz の分子運動を研究するための様々な測定法を考案することが可能で，実際に応用されている．ここで述べた以外の相互作用として他に， $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  や  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$  などの双極子相互作用や整数・半整数スピンの場合の四極子相互作用などがあり，現在でもこれらの相互作用を制御し，大きさや相対方向を決定する方法論の開発が活発に行われている．

#### 参考文献

- [1] 例えば，佐々木豊，京都大学低温物質科学センター誌，4, 10 (2004).