

汎用型核磁気共鳴装置

キーワード：有機材料、高分子材料、化学構造解析、結晶多形、ゼオライト、リチウムイオン電池、拡散係数

はじめに

核磁気共鳴（NMR; Nuclear Magnetic Resonance）装置は、強力な磁場中に試料を置き、核スピンの向きを揃え、パルス状のラジオ波を照射し、核磁気共鳴させた後、もとの安定状態に戻る際に発生する信号を検出し、化学構造などの解析に用いる装置です。基本的に NMR 装置は有機化合物や高分子材料の化学構造の決定に用いられてきました。近年はガラス、セラミックスなどの無機材料や電池材料など、幅広い分野での材料の評価に欠かせない装置となっています。また、NMR と同じ原理を利用している MRI（Magnetic Resonance Imaging）は、医療現場においてなくてはならない検査機器です。本テクニカルシートでは、弊所和泉センターに平成30年に導入された汎用型核磁気共鳴装置について、

装置の概要とともに、測定例を紹介します。

装置の概要

図1に本装置の外観と表1に仕様を示します。本装置は超伝導磁石、分光器、24本オートサンプラーおよび操作用コンピューターから構成されます。検出器（プローブ）は溶液測定用、固体測定用（試料管径4mm、7mm）、拡散係数測定用の4種類の検出器を保有しています。溶液測定の場合、自動測定にも対応しており、複数の試料をオートサンプラー（図2）にセット後、操作用コンピューターに測定核、測定プログラムを入力するだけで、多量の測定検体を連続的に自動で測定することができます。また、オートサンプラーが低い位置にあるため、測定試料交換時における階段の昇降が不要で、転倒の心配もありません。



図1 汎用型核磁気共鳴装置の外観



図2 オートサンプラー

表1 汎用型核磁気共鳴装置の仕様

機種名	AVANCE III HD 400 型 デジタル NMR 装置（株式会社ブルカー ジャパン製）
磁場強度	9.39 T (^1H / 400 MHz)
検出器(溶液)	試料管外径; 5 mm、測定可能核種; $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}\sim^{109}\text{Ag}$ 、測定可能温度; $-150\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$
検出器(固体)	試料管外径; 4 mm、測定可能核種; $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}\sim^{15}\text{N}$ 、測定可能温度; $-50\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 試料管外径; 7 mm、測定可能核種; $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}\sim^{15}\text{N}$ 、測定可能温度; $-50\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$
検出器（拡散係数測定用）	試料管外径; 5mm、測定可能核種; $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}\sim^{15}\text{N}$ 、測定可能温度; $-40\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 傾斜磁場アンプ最大出力; 60 A 最大傾斜磁場; 1700 G/cm
付属設備	オートサンプルチェンジャー（24本） 液体窒素蒸発防止装置 JNRS シリーズ

固体測定

固体 NMR 測定は、溶液測定とは異なり、固体状態での化学構造、分子間の相互作用など固体状態特有の情報を得ることができます。通常の有機材料や高分子材料だけでなく熱硬化性樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミックス、粘土、鉱物など多岐にわたる材料の化学構造や物性に関する評価が可能です。

図 3 にデヒドロアビエチン酸の溶液 ^{13}C -NMR および固体 ^{13}C -NMR のスペクトルを示します。固体状態におけるデヒドロアビエチン酸のスペクトル(b)では溶液の場合(a)と比較して、異なった情報を得ることができます。

特に、医薬品薬剤においては、結晶形態の違いによって、溶解性や薬効も異なる場合があります。医薬品の開発では、結晶多形の評価は極めて重要であり、固体 NMR 測定が結晶多形の評価に大いに活用されています。

固体 ^{29}Si -NMR の測定事例

シリカ、ガラス、ゼオライト、セメントなどのケイ素系無機材料は、結晶性、非晶性にかかわらず、固体 ^{29}Si -NMR 測定を用いれば、化学構造や基本構成単位の組成比などの情報を得ることができます。

^{29}Si -NMR 測定では、主に CPMAS 測定（交差分極マジック角回転法）と DDMAS 測定（双極子デカップリングマジック角回転法）が用いられます。それぞれの測定方法には特徴があり、CPMAS 測定は結晶性が高く、測定核の近傍に ^1H がある場合に感度よく測定できます。しかし、結晶性が低く、 ^1H が近傍にない場合、感度が低くなり、定量的な分析には向きません。一方、DDMAS 測定は測定に長時間を要しますが、定量的な情報が得られます。図 4 に示すように、2 つの測定方法で得られるスペクトルに違いが現われます。CPMAS 測定では、測定は短時間で済みますが、近傍に ^1H がない Q_4 成分の感度はよくありません(図 4 (a))。DDMAS 測定では、非常に時間がかかるものの、積分比からケイ素の結合状態を定量的に検出できます(図 4 (b))。

おわりに

本装置は、溶液測定や固体測定だけでなく、パルス勾配磁場をかけることよりリチウムイオン電池電解液中の電解質や溶媒などの拡散係数も算出することができます。詳細につきましては、お気軽にご相談ください。

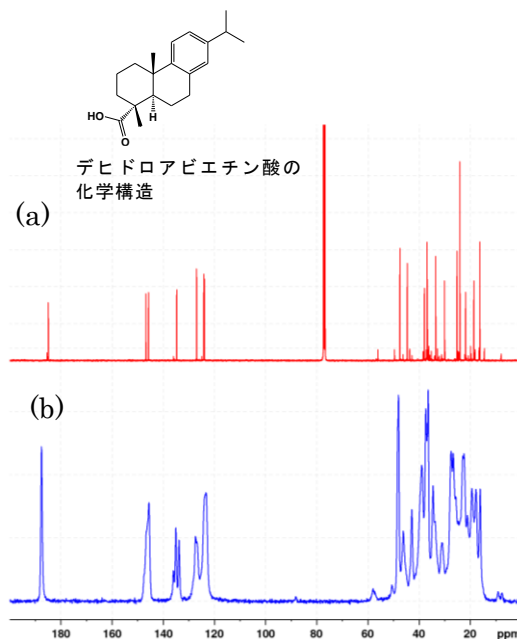


図 3 デヒドロアビエチン酸の ^{13}C -NMR スペクトル (a)溶液 NMR(CDCl_3 中)、(b)固体 NMR(CPMAS 測定)

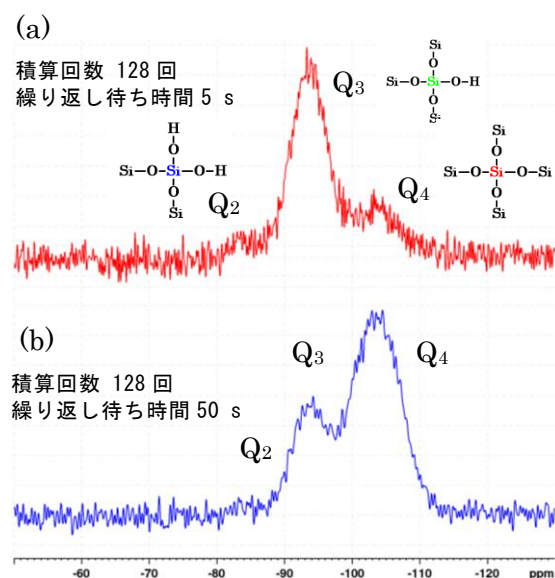


図 4 有機化合物分離用シリカゲルの固体 ^{29}Si -NMR スペクトル (a)CPMAS 測定、(b)DDMAS 測定

発行日 2020年2月17日

作成者 高分子機能材料研究部 有機高分子材料研究室 井上 陽太郎

Phone: 0725-51-2660 E-mail: y_inoue@tri-osaka.jp