



高分解能固体 NMR による構造解析

安 田 源*

1. はじめに

高分解能固体 NMR (核磁気共鳴) 解析法は超伝導磁石の開発とコンピュータ技術の向上に伴ない近年飛躍的な進歩を遂げ、対象とする核種も ^1H , ^2D , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{113}Cd , などに広がっており原理的には 100 種以上の核種の測定が可能である。したがって極めて多種類の固体物質の構造や分子運動の解析に利用でき、しかも試料を破壊することなく測定できる特徴を持っている。既に多数の低分子有機および無機化合物, 高分子化合物, 土壌, 石炭, ゼオライト, 生物, 有機金属化合物などの研究に使用されており, 最近では 500 MHz (水素核換算) 超高分解能固体 NMR 測定も報告されている。固体 NMR 測定には次の三つの方法を併用するのが一般的であり, 通常それらの頭文字を取って CP/MAS NMR と略称する。1) マジック角高速回転 (Magic Angle Spinning, MAS と略; 化学シフトの異方性による線幅の広がりを消去する), 2) ハイパワーデカップリング (同種および異種の核スピン間の双極子相互作用による線幅の広がりを消去する), 3) 交差分極法 (Cross Polarization, CP と略; 固体特有の非常に長いスピン-格子緩和時間を短縮し演算効率と感度を向上させる)。固体 NMR の原理については総説に譲り,¹⁻²⁾ 本稿では CP/MAS NMR の応用例について概説する。

2. 石炭, オイルシェル, 土壌

炭化水素を含む不溶不融性固体の代表例である石炭やオイルシェルの ^{13}C CP/MAS NMR を測定すると, これらに含まれる芳香族および脂

肪族炭化水素の割合や酸化物の組成を容易に決定できる³⁾。話を簡単にするためにここでは炭素成分のみで成り立つアモルファスカーボンのスペクトルを示す。C-C 不飽和結合に基づく sp^2 炭素のシグナルは sp^3 炭素シグナルと明瞭に区別できるので組成を決定できる⁴⁾。古代遺

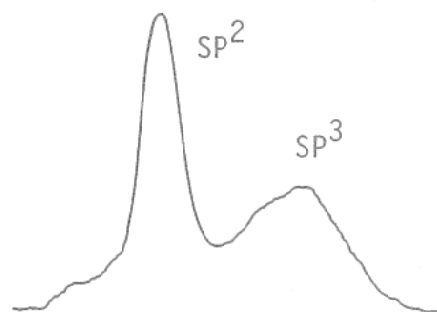


図1 アモルファスカーボンの ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル

跡から出土した朽ち果てた木片や腐葉土の分析も同じ原理で可能である。図2には一万年前的ある腐葉土のスペクトルを示してあるが, 固体標準試料を用いてシグナルの帰属が行われている⁵⁾。

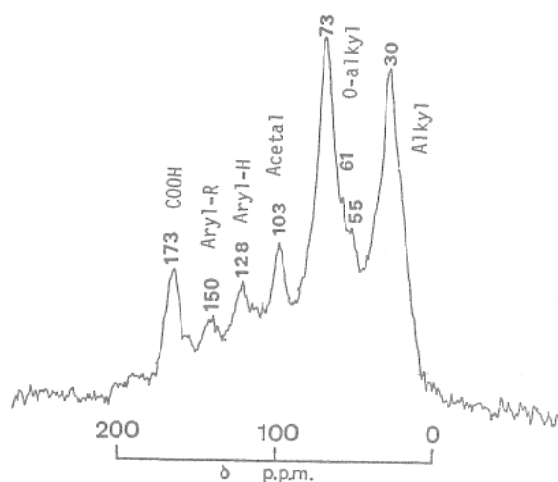


図2 古世代土壌の ^{13}C 固体 NMR スペクトル

*安田 源 (Hajime YASUDA), 大阪大学理学部, 高分子学科, 助教授, 理学博士, 有機金属化学

3. ゼオライト, 鉱物, ガラス

天然に最も存在量の多い無機物質の解析には多核固体 NMR を用いる. $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ ($n=0\sim 4$) の組成を持つゼオライト ZK-4 は水熱反応により種々の Si/Al 比のものを骨格構造を壊すことなく合成することができる. ^{29}Si MAS NMR の測定により $n=0\sim 4$ に対応する 5 本のピークが観測でき組成分析に使用できる(図3)⁶⁾. アルミネーション後も骨格構造に大きな変化がないので X 線解析は有効でない. ゼオライト ZSM-5 や ZSM-11 には結晶学的に異なる 7 種以上のケイ酸塩が含まれているが, ^{29}Si 固体 NMR には 10 数本のピークが検出されており Si 原子の回りの極所構造を決定できる⁷⁾. 一方ゼ

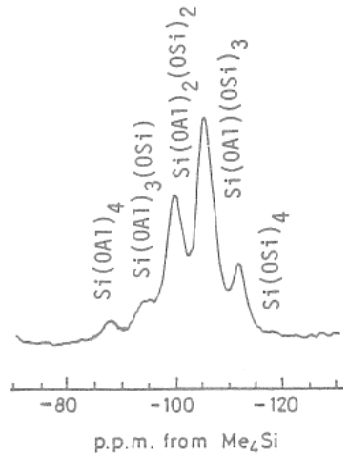


図3 ゼオライト ZK-4 の ^{29}Si MAS NMR

オライト ZSM-5 の ^{27}Al MAS NMR の場合には二本の吸収しか認められず 4 面体構造の Al 成

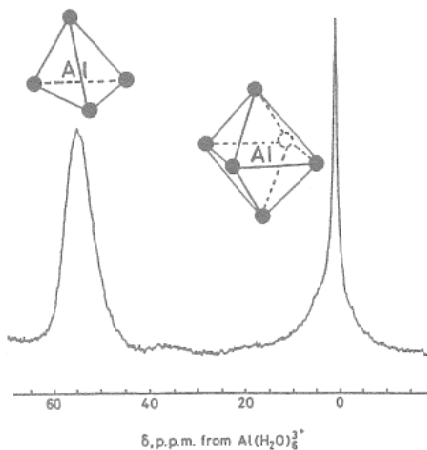


図4 ゼオライト ZK-4 の ^{27}Al MAS NMR

分と 8 面体構造の Al 成分が区別できる⁸⁾. ^{113}Cd MAS の測定でも同様の区別ができる.

$\text{Zn}_{3-n}\text{Mg}_n(\text{PO}_4)_2$ の組成のピロホスフェートの ^{31}P MAS NMR には $n=0\sim 3$ に対応して 4 種類のスペクトルが観測できる⁹⁾. 図5の A は $n=0$ に対応し, B は $n=2$ に対応している. その他にも ^{11}B 核の測定によるパイレックスガラスやその関連物質の ^{11}B 核周囲の局所構造解析への応用などがある.

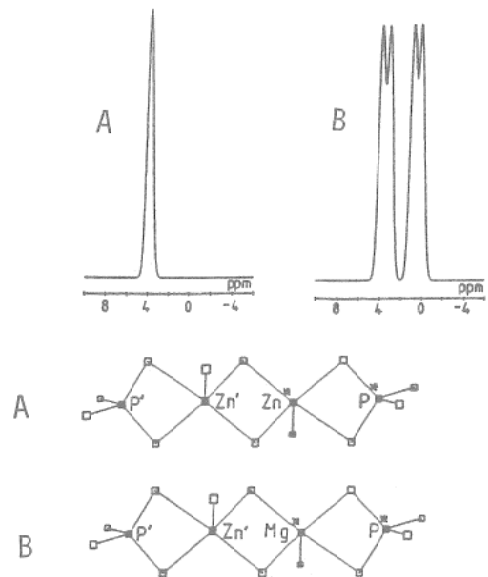


図5 ^{31}P MAS NMR スペクトル

4. 合成高分子化合物

高分子化合物は分子量, コンフォメーション, 結晶化度, ミクロドメインの違い等により多種多様の形状を取るが, その構造識別や局所部分の分子運動の解析に固体 NMR は威力を発揮する. 重要な工業原料であるアイソタクチックポリプロピレンの ^{13}C CP/MAS NMR を測定すると 300 K では CH_2 , CH , CH_3 基に由来する鋭い 3 本のシグナルが観測できる¹⁰⁾. 測定温度を下げるにつれ CH_3 基シグナルはブロードになり, 105 K ではその内部回転速度 ($\tau=10^{-5}$ sec と算出できる) が ^1H デカップリング周波数に近づくために完全に消失する. さらに温度を 17 K まで下げると CH_3 基の回転速度が遅くなるために再びシグナルが検出できる. このことは結晶性ポリプロピレンの分子運動を支配するのは側

鎖のメチル基の回転運動であり、主鎖の運動は著しく抑制されていることを示す。一般にこのような固体物質の解析には遅い運動に対して鋭敏な回転系のスピン-格子緩和 ($T_{1\rho}$) の測定が特に有効である。固体試料の低温測定は既に5 Kまで実現されているが通常技術的にかかなりの困難が伴う。

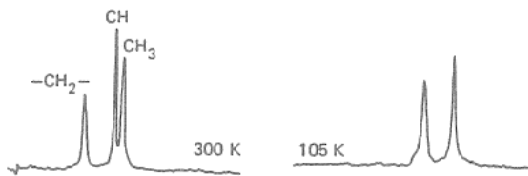


図6 isot-ポリプロピレンの低温 ^{13}C CP/MAS NMR

高分子化合物には多数の結晶変態が知られており固体 NMR はそれらの組成比や分子運動を決定するのに役立つ。例えばアイソタクチックポリ (1-ブテン) はゴーシュ-トランス構造を持ち Form I (3₁ラセン), Form II (11₃ラセン), Form III (4₁ラセン) の変態がある。それらの ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルは異なったケミカルシフトを示す¹¹⁾。温度変化を行なって $T_{1\rho}$ を測定すると相転移の機構を知ることができる。溶液用 NMR 装置を用いてもポリイソプレ

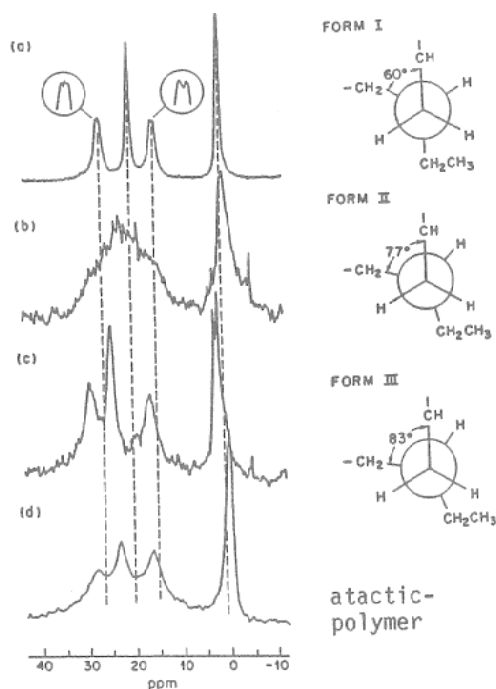


図7 ポリ (1-ブテン) の結晶変態 (ニューマン投影のゴーシュ部分のみ図示)

ンやポリブタジエンのようなゴム状物質の非晶成分のシグナルはガラス転移点温度以上で測定を行えばシャープなピークとして検出できるが結晶成分の検出には無力である。これに対し CP/MAS NMR は結晶と非晶成分の両者のシグナルを同時に検出でき、しかも通常それらのケミカルシフト値は異なっている。この特性を利用して固体ポリエチレンやポリスチレン、ポリオキシメチレンなどの結晶相と非晶相の割合、立体構造、分子運動の研究が行われている。

この他にも固体 NMR はブロックポリマーやグラフトポリマーのモルフォロジー研究に有効である。一般に近接する ^1H 同志は互いにスピン状態を交換でき、隣接する ^1H に順次交換を伝えスピンの拡散して行く。したがって系内に異なる $T_{1\rho}$ を持つ ^1H 核があってもスピン拡散によって平均化される。この現象を利用して高分子化合物のブレンド状態を調べることができる。例えばポリスチレン (PS) と 2,6-ジメチル-P-フェニレンオキシド (PPO) 混合物の $T_{1\rho}$ 減衰曲線を調べると、両者のほとんどは分子状態で混合している事が判る¹²⁾。しかしブレンド物の初期に PS に類似した速い減衰が認められることは PS が不均一に分散している部分があることを示す。

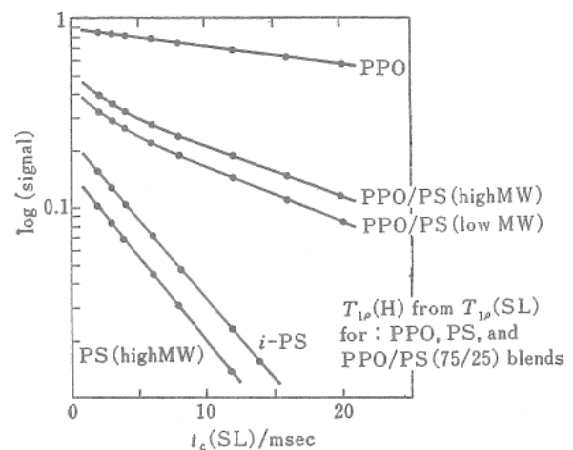


図8 PPO/PS ブレンドの $T_{1\rho}$ (^1H) 減衰曲線

分子内水素結合を持つポリ (ビニルアルコール) のシグナルの帰属はやゝ複雑になる¹³⁾。アイソタクチック、アタクチック、シンジオタクチック成分を多く含む三種の試料の ^{13}C CP/

MAS NMR を測定するといずれも CH 基に由来するピークは三本に分裂する。しかしその面積比は溶液高分解能 NMR 装置で求めたトリアッド構造 (mm, mr, rr) の比とは明らかに異なり直接コンフィギュレーションに結びつけることはできない (m; メゾ, r; ラセミ)。試料を水蒸気にさらした時のピークの変化やモデルとしてのジメドンの水素結合によるケミカルシフトの変化の研究に基づき、シグナル A は二ケの分子内水素結合を含む mm 構造、B は一ケの分子内水素結合を含む mm+mr 構造、C は水素結合を含まない mm+mr+rr 構造であると決定された。

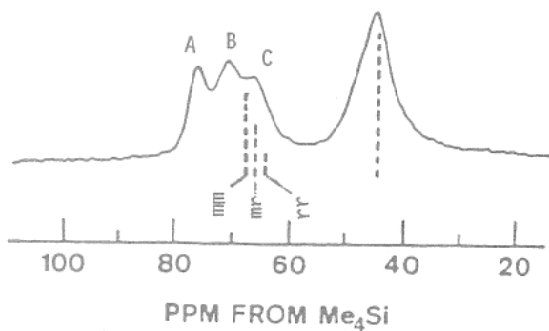


図9 ポリ(ビニアルコール)の固体スペクトル (…は溶液 NMR スペクトル)

電導材料として注目を集めているポリアセチレンは不溶不融でありその解析には溶液用 NMR はほとんど役立たない。¹³C 固体 NMR 装置を用いると容易にシグナルを検出でき、¹³C エンリッチしたアセチレンから得たシス-ポリアセチレンの ¹³C-¹³C 結合定数から C=C 距離は 1.38Å と計算できる。熱処理によって得た

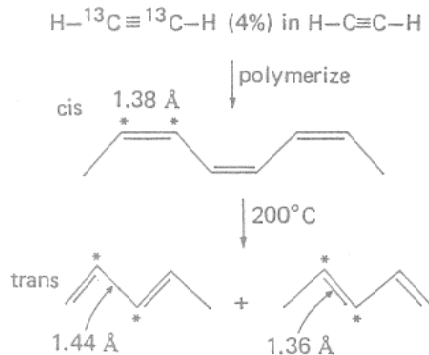


図10 ポリアセチレンの炭素-炭素結合距離の変化

トランス体の C=C 距離は 1.36Å, C-C 距離は 1.44Å と求まり理論値ともよく一致する¹⁴⁾。リ

チウムをドーピングしたポリアセチレンの固体 NMR スペクトルの T_{1ρ} 測定から、シス部位よりトランス部位で優先的にドーピングが進行することが判明した。

アニリンの電氣的または化学的酸化反応で得られるポリアニリンは古くから“アニリンブラック”として知られており電導材料となるが、不溶不融のため構造上不明な点が多かった。¹³C CP/MAS NMR スペクトルの解析結果に基づき図11のような構造を提案している¹⁵⁾。ピークの帰属は溶液用 NMR 測定の場合と同様に、類似化合物のスペクトルを参照して行なっている。なお ¹³C 固体 NMR ではアダマンタンやグリシンを規準物質として用い溶液 NMR の規準である TMS 値に換算しておくのが一般的である。

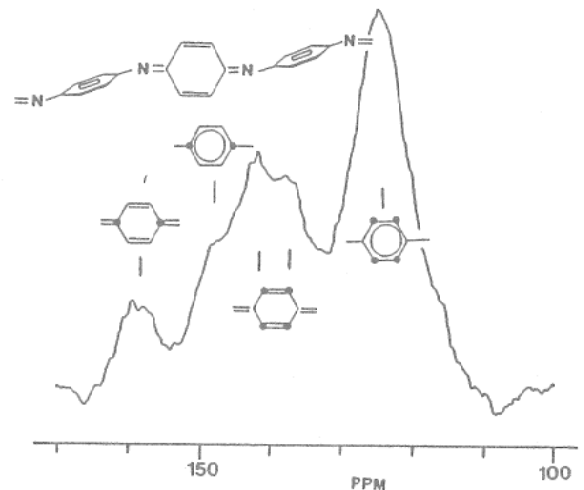


図11 ポリアニリンの¹³C 固体 NMR

不溶不融性を特徴とする一群の熱硬化性樹脂があるが、これらの構造解析は一般に困難な事が多い。固体 NMR を用いると反応機構や各官能基の組成や分子運動を調べることができる。例えばフェノール-ホルムアルデヒド樹脂のノボラック型とレゾール型のスペクトル測定を行なって芳香環, CH₂, OCH₂, CH₂OCH₂, CH₂OH 基の比を求め反応状態を決定できる¹⁶⁾。

5. 天然高分子化合物

木綿やラミー、パルプなどの天然セルロース ¹³C 固体 NMR スペクトルにはグルコースの

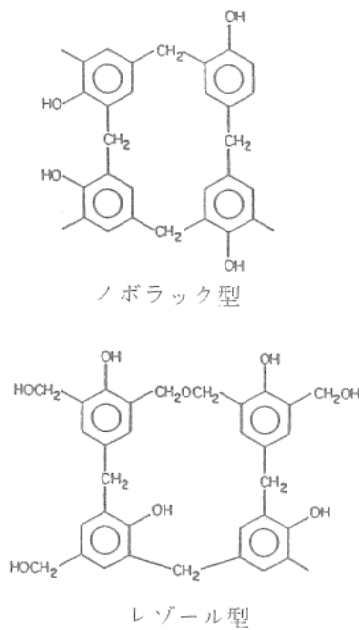


図12 フェノール-ホルムアルデヒド樹脂

C₁~C₆炭素に由来する6種類のシグナルが観測できるが、それらのうちC₄とC₆炭素のピークは二本に分裂している¹⁷⁾。線幅の広い高磁場側のシグナルは非晶成分を示し、低磁場側の2~3本に分裂している鋭いピークは結晶成分と帰属できる。結晶成分のT_{1ρ}測定から2種類の

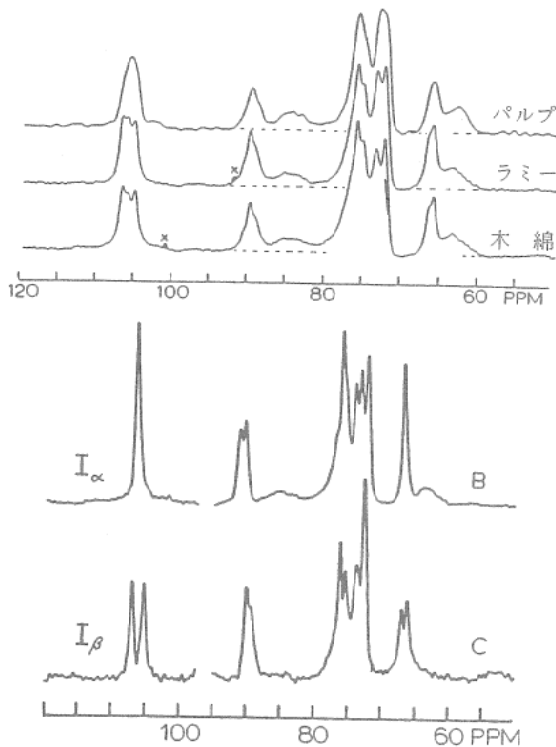


図13 セルロースの¹³C NMR スペクトル (上) と差スペクトル (下)

結晶構造が含まれていることが推測でき、低重合度再生セルロースやバクテリアセルロースのスペクトルを用い差スペクトルを求め結晶構造I_αとI_βの差異を決定した。ポテトやコーンのでん粉の固体スペクトルも測定されており、これらの混ぜ物でも¹³C CP/MAS NMRにより簡単に純度を判別できる。

ペプチドの構造解析もアラニンやグリシン、セリンなどのホモおよびコポリマーの固体スペクトルを規準にして行われており、既にα-ヘリックスやβ-シート構造に対するケミカルシフト値が決定されている。これらの知見を利用して絹の解析が行われた¹⁸⁾。生糸には10%程度のα-ヘリックス部分が含まれているが、生糸の水溶性部分を取り除いた結晶性フィブロインにはα-ヘリックス部分が含まれていない。同様な解析によりタバコモザイクウイルスのペプチド部分や酵素たん白の構造解析が可能である。

たん白質部分を多く含む酵素による反応を追跡した例も報告された。結晶性金属酵素カルボキシペプチターゼAによるGly-Tyr結合の加水分解機構を調べるために*をつけた部分に¹³Cと¹⁵Nをエンリッチした二量体を合成し¹⁹⁾。その結果Tyr-NH₂*とGly-Co-o-Co-Glu(270)*が生成することから図14に示したような機構で加水分解が起こると結論している。アイソトープエンリッチ法は複雑な反応系の解析に特に有効であろう。

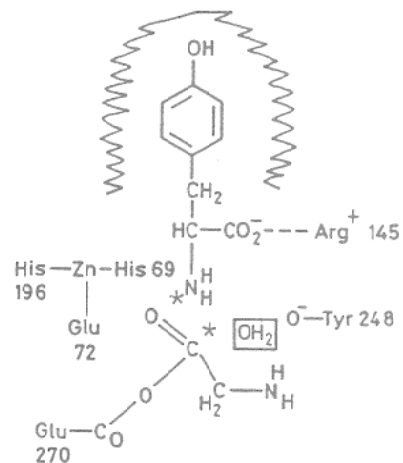
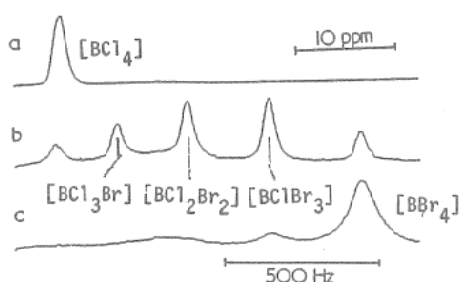


図14 金属酵素による加水分解機構

6. その他の有機・無機化合物

低分子有機化合物に対する固体 NMR の利用法の一つに不斉識別がある。光学活性なアラニンや酒石酸などは結晶中それらのラセミ体とは異なる結晶格子を作るため、両者の不斉炭素の環境に違いが生じケミカルシフト値を示す。したがって光学活性体とラセミ体を識別することができる²⁰⁾。このような現象は不斉元素を含む固体物質の解析を行なう際に常に考慮すべき事柄である。低分子無機化合物の固体 NMR も多核測定法の進歩に伴ない数多くの金属核種の測定が可能になってきた。例えば $[\text{PCl}_4]$ $[\text{BCl}_4]$ と $[\text{PBr}_4]$ $[\text{BBr}_4]$ は 0.0, -30.4 ppm にそれぞれ一本の ^{11}B シグナルを示すが両者を混合すると $[\text{BCl}_3\text{Br}]$ (-6.1), $[\text{BCl}_2\text{Br}_2]$ (-13.2), $[\text{BClBr}_3]$ 種 (-21.5) を含む錯体が生じ電子状態の異なる ^{11}B 核をはっきりと区別できる²¹⁾。その他にも有機金属化合物へ適用した例が最近報告されて

図15 ^{11}B 固体 NMR スペクトル

いる。 ^{13}C - ^{119}Sn 結合定数から Me-Sn-Me の結合角を決定するのに利用したり²²⁾、 ^{17}O 核の測定によりメタルカルボニルの CO 部位の異方性を研究した例などがある²³⁾。

7. おわりに

固体 NMR の利用例について概説したが、最近では多数の核種についてより高磁場での測定が行われると共に、複雑な物質の微細構造や新しいパルス系列による精密な測定などに力が注がれており、この分野の研究は今後も大きな進展を遂げると考えられる。

- 1) E. R. Andrew, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A299**, 505 (1981).
- 2) C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 201 (1982).
- 3) J. J. Delpuech, *NATO ASI Ser., Ser. C*, **1984**, 124.
- 4) R. H. Jarman, G. J. Ray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1153.
- 5) M. A. Wilson, R. J. Pugmire, K. W. Zilm, K. M. Goh, S. Heng, D. M. Grant, *Nature*, **294**, 648 (1981).
- 6) C. A. Fyfe, G. T. Krnedy, G. T. Kohotailo, C. T. DeSchutter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1093.
- 7) C. A. Fyfe, G. T. Kokotailo, G. J. Kennedy, C. T. DeSchutter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 306.
- 8) M. W. Anderson, J. Klinowski, L. Xinsheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1596.
- 9) R. J. Takeman, A. K. Cheetham, N. J. Clayden, C. M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6249 (1985).
- 10) V. Macho, R. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.*, **52**, 4504 (1983).
- 11) L. A. Belfiore, F. C. Schilling, A. E. Tonelli, A. J. Lavinger, F. A. Bovey, *Macromolecules*, **17**, 2561 (1984).
- 12) E. O. Steijskal, J. Schaefer, M. D. Sefcik, R. A. McKay, *Macromolecules*, **14**, 275 (1981).
- 13) T. Terao, S. Maeda, A. Saika, *Macromolecules*, **16**, 1535 (1983).
- 14) C. S. Yannoni, T. C. Clarke, R. D. Kendrick, V. Macho, R. O. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **96**, 305 (1983).
- 15) W. R. Salaneck, I. Lundstrom, N. L. D. Samasiri, A. G. Macdiarmid, *J. Polymer Sci., Polym. Lett.*, **23**, 503 (1985).
- 16) G. E. Maciel, I-S. Chang, L. Gollob, *Macromolecules*, **17**, 1081 (1984).
- 17) D. L. Vander Hardt, R. H. Atalla, *Macromolecules*, **17**, 1465 (1984).
- 18) H. R. Kricheldorf, D. Müller, K. Ziegler, *Polymer Bull.*, **9**, 284 (1983).
- 19) N. E. Mackenzie, P. E. Fagerness, A. Lan Scott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 635.
- 20) W. L. Earl, D. L. Vander Hart, *Macromolecules*, **12**, 762 (1979).
- 21) R. K. Harris, A. Root, *Spectrochim. Acta*, **39A**, 309 (1983).
- 22) T. P. Lockhart, W. F. Manders, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4546 (1985).
- 23) E. Oldfield, M. A. Keniry, S. S. Shinoda, S. Schramm, T. L. Brown, H. S. Gutowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 791.