



# NMRによる固体材料の研究

中村 亘 男\*

## NMR studies of solid state material

**Key Words** : Solid state NMR, Micropore, Solid dynamics, Distance geometry

### 1. はじめに

図1(a)は、水溶液中のイミダゾール分子[1]の<sup>15</sup>N NMR(核磁気共鳴)スペクトルである。この分子には、化学的に非等価な窒素原子が二つあるにもかかわらず、NMR信号は1本しか観測されないのは、

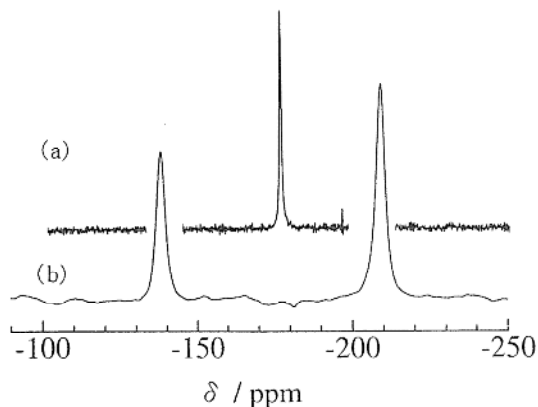
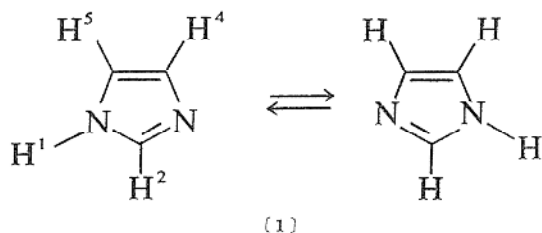


図1 イミダゾールの<sup>15</sup>N NMR スペクトル。(a) 溶液のふつうのスペクトル, (b) 結晶のCP/MAS スペクトル。

溶液中で水素原子の速い交換が起っているために、二つの窒素原子の見分けがつかなくなってしまったことによる。図1(b)は、イミダゾールの粉末結晶におけるCP/MAS法(交差緩和/マジック角回転法)といわれる方法でとった<sup>15</sup>N固体高分解能NMRスペクトルで、このスペクトルでは二つの非等価な窒素原子がはっきり区別できて、両者の化学シフトの“等方値”を表1に示すように決定できる<sup>1)</sup>。図2は、同じ粉末試料についてプロトンデカップリング法で測定したいわゆる広幅<sup>15</sup>N NMRスペクトルで、このスペクトルは非常に特徴的な線形を有する二つの吸収の重ね合わせからできている。それぞれの線形から、分子中の二種類の窒素原子の化学シフトの“異方性”が表1のように決定できる<sup>2)</sup>。

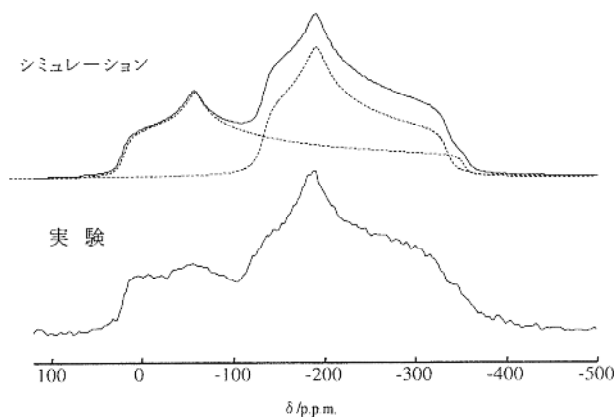


図2 イミダゾールの粉末広幅<sup>15</sup>N NMR スペクトル(下)とシミュレーションによる線形解析結果(上)。

\*Nobuo NAKAMURA  
 1939年1月14日生  
 大阪大学大学院理学研究科無機及び物理化学専攻修士課程修了  
 現在、大阪大学大学院理学研究科・化学専攻、教授、理学博士(大阪大学)、物理化学  
 TEL 06-6850-5791  
 FAX 06-6850-5785  
 E-Mail nobuo@ch.wani.osaka-u.ac.jp



表1 イミダゾールの<sup>15</sup>N 化学シフトのデータ

状態	官能基	等方値/p.p.m.		異方値/p.p.m.	
		$\delta$	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$
溶液	=N-, -NH-	-176.3			
結晶	=N-	-130.2	22.96	-57.91	-355.5
	-NH-	-218.6	-132.3	-189.8	-333.6

このように、固体のNMRは、液体では区別のつかない原子核を見分けたり、液体では分子が超高速度運動を行っているために絶対に観測できない化学シフトの“異方性”を測定できる。もちろん、溶媒に溶けない固体や溶液にすると分解するなどしてもとの固体の特性が失われてしまう物質、あるいは不均一な固体物質などについても、何の制約もなく、非破壊的にNMRの測定ができるなど、液体あるいは溶液のNMRから得られるよりもずっと豊富な情報を提供してくれる。したがって、欧米では、今や固体のNMR、特に固体高分解能NMRスペクトルは、固体材料の構造、物性、固相反応や相変化などの研究に不可欠の研究手段となっている。これに比べて、わが国では、固体のNMRはまだあまり普及していないように思われ、この分野を開拓してきた我々の力不足を痛感している。固体NMRがなかなか普及しない原因の一つは、溶液のNMRに比べて実験が格段に難しいこと、スペクトル解析のための理論もそれに輪をかけて難解であるところにあると思われる。すでに上で取り上げたCP/MASやプロトンデカップリングといったNMRの基本的なテクニックそのものもさきながら、たとえば化学シフトの異方性を測って何の役に立つのか、といったことすら、丁寧に教えてくれる専門家があまりいないのである。本稿では、CP/MASやその他の固体NMR測定の専門的なテクニックについての説明は一切やめて<sup>3)</sup>、我々の研究グループが最近取り組んでいる固体の構造・物性研究を紹介し、固体NMRのもたらす膨大な収穫のうちのほんの一部を垣間見ていただこうと思う。

## 2. ゼオライトの構造と細孔の特性を決める

ゼオライトを手がけたことがある人々は、NMR、特に<sup>29</sup>Si(および<sup>27</sup>Al)のNMRが、その構造の研究に随分利用されていることに気づかれるであろう。これは、ゼオライトの骨格を形成するSiO<sub>4</sub>の中心にある<sup>29</sup>Siの化学シフトが、この基に結合する相手がSiであるかAlであるかによって実に規則的に変化する、という特性を利用してゼオライトの局所構造と、ひいては全体の構造を決定できるからであるが、この問題についてはすでに沢山の解説があるのでここでは触れないでおく<sup>4)</sup>。

一方、ゼオライトはいろいろな有機化合物を吸着する。NMRで吸着分子の挙動を調べることができる

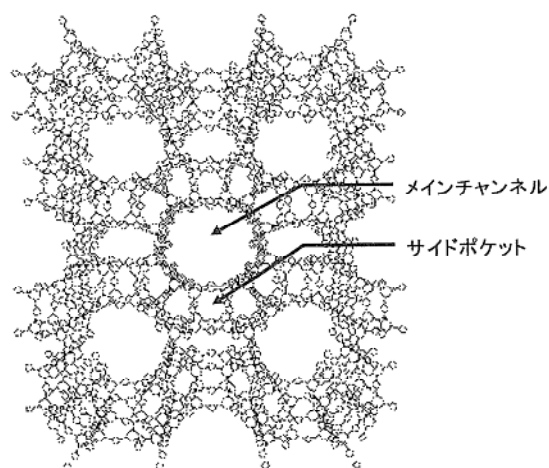


図3 モルデナイトの構造。

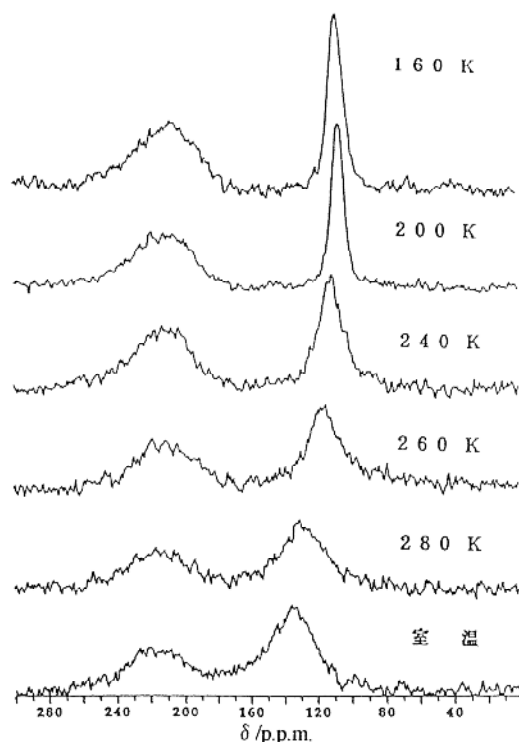


図4 モルデナイトに吸着したキセノンの<sup>129</sup>XeのNMRスペクトル。

が、その中で非常にユニークな挙動を示すものはキセノンであろう。キセノンを狭い空間に閉じ込めると、<sup>129</sup>Xeの化学シフト値が、その空間が狭くなるにつれて低磁場側にずれるということが見出されており、したがって、<sup>129</sup>Xeの化学シフトを測定すれば、ゼオライトなどにおけるマイクロポアや、メソポアの寸法が割り出せる。図3は、モルデナイトというゼオライトにおける細孔の模式図で、この物質に

は結晶のc軸に沿って直径がほぼ0.7nmのメインチャンネルがあり、さらにメインチャンネルにサイドポケットといわれる直径が0.3nmのくぼみが散在する。この物質に吸着させたキセノンの $^{129}\text{Xe}$  NMRスペクトルは、図4のように2本のピークからなる。左側の(低磁場側の)ピークが窮屈なサイドポケットに吸着したキセノン、右側のが広いスペースのメインチャンネルに入っているキセノンの信号である。この2本のピークの信号の相対強度から、それぞれの細孔に入っているキセノンの数がわかる。サイドポケットの信号の方が、幅が広いが、これはポケットの形状にむらがあることを物語っている。また、温度を上げるとピークの幅が広がり、ピーク間の間隔が狭まってくるが、これは二つのサイト間でキセノンの化学交換が起り始めるためである。線形の解析から、この交換の活性化エネルギーが21kJ/molであることがわかる<sup>5)</sup>。

さて、モルデナイトに吸着された小さな分子は、メインチャンネルとサイドポケットのどちらに入った方が居心地がよいと感じるであろうか。この問題を調べるために、メタンについて4.2Kから温度を上げながらプロトンのスピン・格子緩和時間( $T_1$ という)測定を行ったところ、図5の結果が得られた。

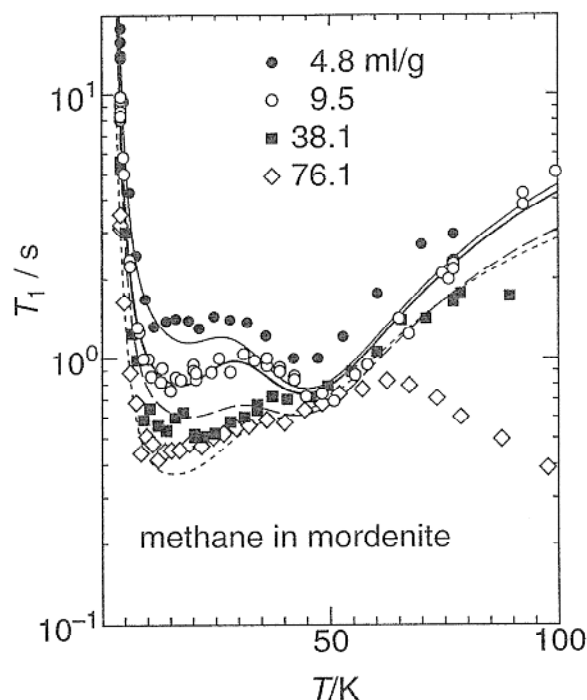


図5 モルデナイトに吸着したメタンの $^1\text{H}$ のスピン-格子緩和時間 $T_1$ 。図中の数字は吸着量である。

$T_1$ の解釈は非常に複雑であるからここでは説明はしないが、要するに、 $T_1$ に極小が二つ現れるのは、メインチャンネルとサイドポケットに入っているメタン分子の回転(あるいは再配向)の速さが異なるため、理論的な解析から、両者の回転の活性化エネルギーがそれぞれ1.0kJ/molと2.0kJ/molであって、サイドポケットに入った方が窮屈であるからまわりにくいことがわかる。 $T_1$ の極小の絶対値は、両ポア-にトラップされている分子の数に比例するので、吸着量を変えて $T_1$ を測定し、その温度依存性を厳密に解析すると、面白いことに、窮屈なサイドポケットにいる方がメインチャンネルに入っているより70J/molだけより安定であるという結論が得られる。この70J/molというわずかなエネルギー差は、NMRの $T_1$ 測定以外のどんな分光学的手段を使っても決めることはできないであろう。実に貴重なデータである<sup>6)</sup>。

### 3. 層状リン酸塩におけるリン酸基の環境

$^{31}\text{P}$ は、天然存在比が100%で、NMRの感度が高く測定が容易であり、しかもまわりの状況に応じて化学シフトが大きく変化するので、材料研究にうってつけである。また、リン酸基の中心にあるリンは磁氣的にほとんど孤立していて他の核との相互作用が小さく、したがってスペクトル解析が容易にできるので、DNAなどの生体関連物質の構造や動態などの研究にも大いに役に立つ。ここでは $^{31}\text{P}$ のスペクトル測定によってリン酸塩をcharacterizeする方法を紹介しよう<sup>7)</sup>。

図6(a)の上の図は、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のプロ

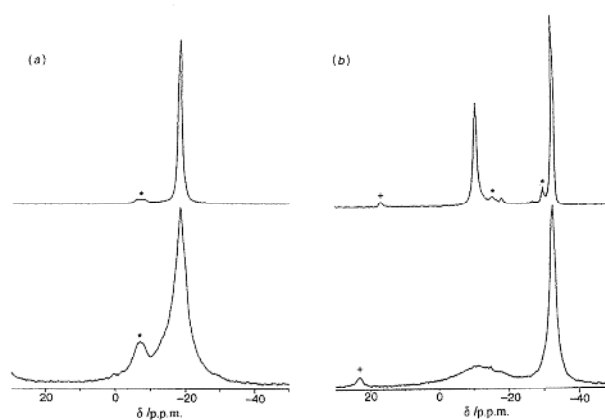


図6  $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a)と $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)の $^{31}\text{P}$  MAS NMRスペクトル。上はプロトンデカップルしたとき、下はデカップルしないとき。+ : Spinning side-band ; \* : 不純物。

トンデカップリングをかけてとった<sup>31</sup>PのMASスペクトル、つまりふつうの高分解能スペクトルである。共鳴線は-18.4ppmに1本だけ観測され、したがって結晶中のすべてのリン酸基が化学的にも結晶学的にも等価であることを意味する。下の図は、プロトンデカップリングをかけないスペクトルで、デカップルしないと線幅がかなり広がるが、これはプロトンと<sup>31</sup>Pの間の磁気双極子相互作用が生きてくるからである。それゆえこの測定結果から、リン酸基のすぐそばにプロトンがあると結論できる。事実、このα形の塩は、Ti<sup>4+</sup>と(HPO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>から成っている。つぎに、γ-Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oの<sup>31</sup>Pスペクトルには-10.6ppmと-32.6ppmに信号が観測されるので(図6(b)の上図)、この結晶には非等価なリン酸基が二種類あることがわかる。プロトンデカップリングをかけないスペクトルをみると、高磁場側のピーク(右側のピーク)はわずかに広がるだけであるが、低磁場側(左側)の信号の線幅の広がり方はα形よりも大きい。したがって、右側の信号はプロトンがついていないリン酸基、すなわちPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の信号であり、左側のリン酸基はプロトンが2個ついた(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>であると考えるのが妥当である。他の種々のリン酸塩について<sup>31</sup>Pスペクトル測定を行った結果をまとめると、図7のように、先のゼオライトにおける<sup>29</sup>Siスペクトルと同じような規則性があることがわかる。つまり、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>からプロトンが1個取れるごとに8-14ppmずつ高磁場シフトするのである。<sup>31</sup>Pスペクトルのこの特性を利用すれば、いろいろなリン酸塩におけるリン酸基の構造を決定できる。われわれは、<sup>31</sup>Pスペクトルのこの特徴を利用して、Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が多価アミンを取込むことによって生成する複雑な層状インターカレーション化合物の多形とその構造、生成過程などを調べるのに成功している<sup>8)</sup>。

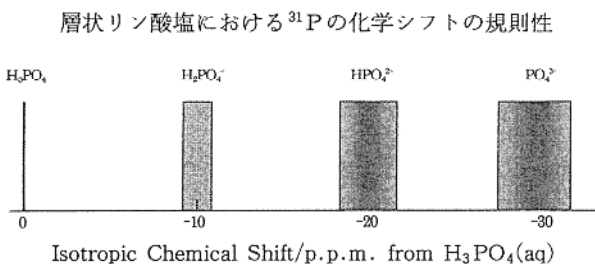


図7 層状リン酸塩における<sup>31</sup>Pの化学シフトの規則性

#### 4. 固体NMRで原子間距離を決める

二つの磁性核、たとえば<sup>1</sup>Hと<sup>31</sup>Pが互いに近くに

あると、その間に磁気双極子相互作用が働く。その大きさは両者の間の距離を $r$ とすると、 $\sim \mu_H \mu_P / r^3$ である。 $\mu_H$ と $\mu_P$ は核の磁気双極子モーメントである。したがって、この双極子相互作用の大きさが測定できれば、核間距離 $r$ が決定できる。これを実現するには、固体高分解能スペクトルをとる際に特定の磁気双極子相互作用だけを残すように工夫する。その方法には、REDOR(回転エコー二重共鳴)、SEDOR(スピンエコー二重共鳴)やDRAMA(マジック角回転/双極子相互作用回復)などの名称をもつ多様なバリエーションがあり、いずれの実験も極めて高度なテクニックを組合せて使うが、条件が整えば原子間距離を精度よく決定できる。最近では、ペプチドなどの複雑な物質中の特定の炭素や窒素を<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>Nでラベルしたものにこの方法を適用して原子間距離を決定する試みが盛んになっているが、ここでは簡単な無機化合物について原子間距離を決定した例を紹介しよう<sup>9)</sup>。

H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>という物質は、PO<sub>4</sub>正四面体が12個の歪んだWO<sub>6</sub>八面体で取り囲まれた、直径が1nmを越えるほとんど球形の、ケギン構造といわれる3価のアニオン(図8)と、3個のプロトンから成るヘテロポリ酸であって、固体酸化触媒として種々の有機合成に応用される。この物質は、水やアルコールをゲストとして大量に取込み、取込まれたゲストはさながらふつうの液体のように振舞うので、擬液相といわれている。水和物では、3個のプロトンは水

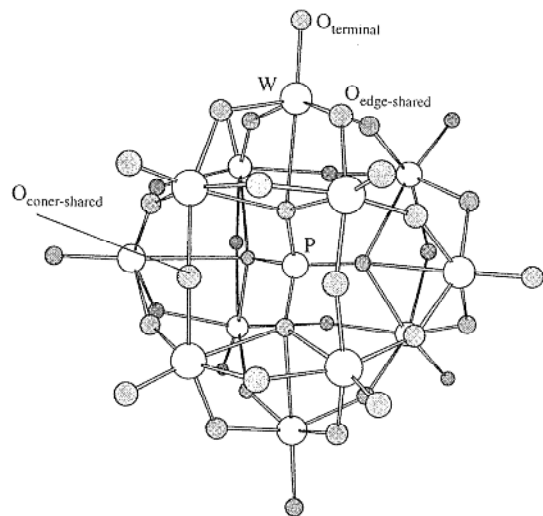


図8 PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>ヘテロポリアニオンのケギン構造。プロトンが結合する可能性のある三つの酸素を示してある。

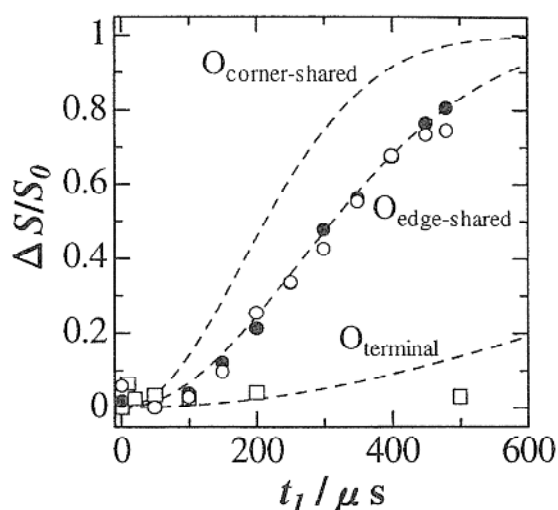


図9 SEDOR 信号強度の時間減衰の様子(●: 623Kで乾燥; ○: 488Kで乾燥)三つの異なる酸素にプロトンがついたとしたときの理論値を点線で示す。

と合体して $H_5O_2^+$ などのポリカチオンを形成しているが、無水物ではアニオン1個当たり3個のプロトンがどこにあるのかがまだよくわかっていない。そこで、この無水物について、 $^{31}P$ - $^1H$ の双極子相互作用に対するSEDORの実験を行ってみると、図9のような結果が得られた。この図は、 $^{31}P$ 核のスピノエコー信号が近くにあるプロトンとの双極子相互作用によって減衰する速度を測定したものである。上に述べたように、双極子相互作用の強さは $r^3$ に逆比例するから、PとHが近ければエコー信号の減衰が速くなる。図8に示したように、プロトンがとれるサイトは3種類あるが、そのうちでプロトンがedge-sharedの酸素に結合していて、P-H距離が $0.50 \pm 0.02 \text{ nm}$ であると考えたときに実験結果をうまく説明できる。したがって、3個のプロトンは、大きなアニオンの稜共有酸素に結合していることがわかる。固体NMRでは、このように双極子相互作用を利用して、特定の原子間距離を高精度で決定できるのである。

### 5. $^{129}\text{Xe}$ の高圧NMR: 高分子の自由体積を調べる

$^{129}\text{Xe}$ の化学シフトが、この原子が閉じ込められている空間のサイズに応じて変化することを利用して、合成高分子で長い間問題にされてきているいわゆる“free space”, すなわち高分子合成段階で生じると考えられている隙間あるいは細孔の有無と、もしあればそのサイズを調べてみよう<sup>10)</sup>。

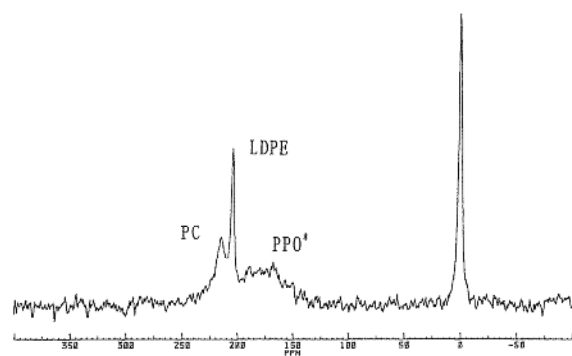


図10  $^{129}\text{Xe}$ -NMR spectrum of xenon adsorbed in the PC/LDPE/PPO mixture at room temperature.

図10 ポリカーボネート(PC), 低密度ポリエチレン(LDPE), およびポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PPO)の混合物のキセノンガスの $^{129}\text{Xe}$ スペクトル。ポリマー内部の自由体積は、PC, LDPE, PPOの順に大きくなっていることがわかる。

図10は、ポリカーボネート(PC), 低密度ポリエチレン(LDPE), およびポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PPO)の混合物にキセノンガスを20気圧で押し込んだ後で測定した $^{129}\text{Xe}$ スペクトルである。三つのピークは、低磁場側からPC, LDPE, PPOによるもので、いずれの高分子にも“free volume”と考えられる微小な穴があること、この順に穴のサイズが大きくなっていくことがわかる。穴のサイズの絶対値はこのスペクトルだけではわからないが、これらの高分子について行ったポジトロン消滅の実験結果と突合わせると、PCで直径が $0.29 \text{ nm}$ ほどの球形の空間があると考えられる。ピークの線幅は、細孔の形状やサイズに分布があると広がるので、このスペクトルからLDPEでは穴の形とサイズがよく揃っており、PPOではサイズがまちまちのいろんな形の穴があると推定できる。これらの実験結果は、高分子の構造や特性に関する理論的な研究の基礎データになると考えられ、今後の進展が望まれる。

### 6. $^2\text{H}$ のスペクトル線形から分子の運動が一目でわかる!

固体中の重水素核のNMRスペクトルは、図11(a)に示すような、独特の形をしている<sup>11)</sup>。このダブルレットの形から重水素のまわりの対称性が、ピーク間隔からその重水素核と化学結合に関与する電子雲の間の電気的な核四極相互作用の大きさがわかる。つま

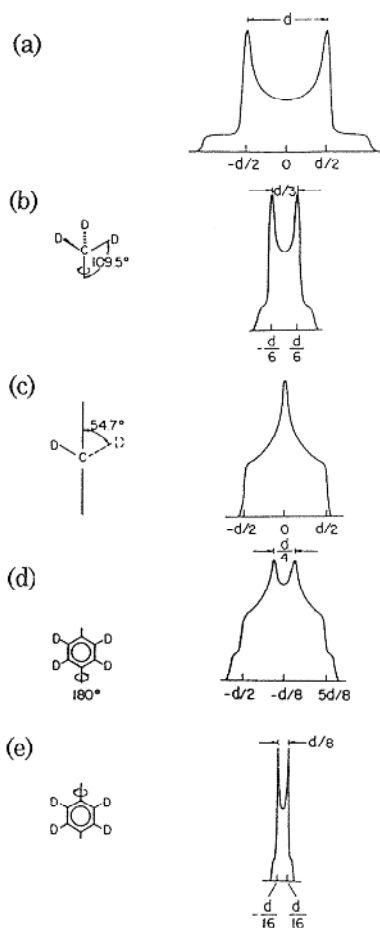


図11 固体の<sup>2</sup>Hスペクトルは、分子運動のモードを反映して、特徴的な変化をする：(a) 不動のC-D, (b) 回転しているCD<sub>3</sub>, (c) 2-サイト間のホッピング, (d) フェニル基の180°フリッピング, (e) フェニル基の自由回転. いずれの場合も運動の速度が $\sim 10^5$  Hz以上になったときに線形が変化する.

り、重水素がつくる化学結合あるいは分子軌道を定量的に調べることができる。つぎに、固体中でこの重水素を含む官能基や分子が運動を始めたとしよう。この運動が特定の回転や再配向であると、その運動のモードに応じて、<sup>2</sup>Hの線形が図11(b)-(e)に示すようになる。だから、<sup>2</sup>HのNMRスペクトル測定の温度変化を追跡すれば、どんな運動がどんな速さで起っているかを知ることができる。図12(a)は、ポリカーボネートのフェニル基の水素を一部重水素に置換して-123℃でとった<sup>2</sup>Hスペクトルである<sup>12)</sup>。このスペクトルは、芳香環に結合した重水素に特有の線形をしており、核四極結合定数が170kHzで、重水素が見る電荷分布がほとんど軸対称であることがわかる。温度を室温まで上げると、スペクトルは図12(b)のように変化するが、これを図11と比較す

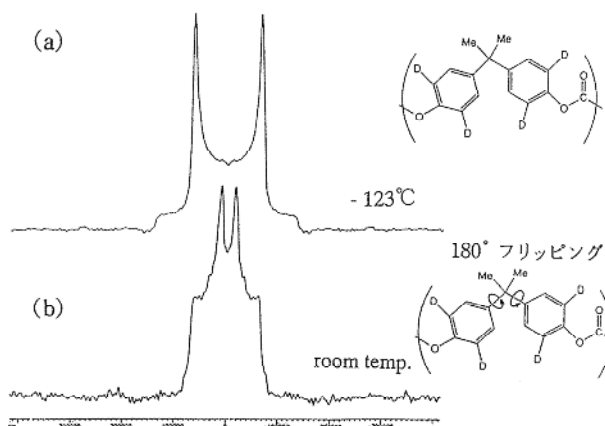


図12 ポリカーボネート(PC)のフェニル水素の一部を重水素で置換してとった<sup>2</sup>Hスペクトル。低温(a)では剛体(rigid)分子に特有な線形が観測されるが、温度を上げると(b)フェニルリングが180°フリッピング( $\geq 10^5$  Hz)を行うようになって線形が大幅に変る。

ると、室温では固体中であるにもかかわらずフェニル基が盛んに180°フリッピング運動を起していることが確認できる。重水素共鳴は、ラベルが比較的容易にできるし、信号が広いのでハイパワーのラジオ波と速いデータ収集装置が必要であるが信号の検出もそれほど難しくない。分子の電子状態、固体中の分子の構造、水素結合、それに分子運動を研究するのにぴったりの核である。

## 7. おわりに

我々の研究室で最近取上げているテーマを中心に、固体のNMRの応用について解説してきた。これらのプロジェクト以外に、固体表面に吸着した分子の挙動、不均一触媒反応、超イオン伝導体の構造と物性やC<sub>60</sub>に代表されるフラーレン、金属カルボニルクラスターなどについて、固体二次元NMRや核四極共鳴をも含めたあらゆる新しいNMRの手法を駆使して固体の研究を行っているが、別の機会に紹介させていただくことにしよう。ここで紹介した例から、NMRがほとんど無制限とっていいほどあらゆる類の固体に使えることを知っていただき、それぞれの分野で応用の可能性を検討してもらおう手掛りになれば幸いである。初めに述べたように、固体NMRは非常に難しいので、始めて使ってみようと思われぬ向きには、僭越ながらわれわれの研究グループがコンサルタントを務めさせていただけると考えている。

参 考 文 献

- 1) 上田貴洋, 林 繁信, 長友重紀, 増井大二, 中村亘男, 第36回NMR討論会, 東京, 1997.
- 2) 上田貴洋, 増井大二, 長友重紀, 中村亘男, 第37回NMR討論会, 横浜, 1998.
- 3) 固体NMRのテクニックに関しては, 少し古い  
が, 中村亘男, 触媒, 25, 22-30(1983)の他,  
斉藤 肇, ぶんせき, 1990, 120-126; 高山俊  
夫, ぶんせき, 1997, 104-111; A.-R. Grim-  
mer & B. Blümich, "Introduction to Sol-  
id-State NMR", *NMR Basic Principles and  
Progress*, 30, 1-62(1994); 高分子学会編, 新  
高分子実験学5, 高分子の構造(1), 第4章(共  
立出版)などを見ていただきたい.
- 4) たとえば, 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光,  
日本電子ニュース, 25, 2-6(1985); 中村亘男,  
江口太郎, 「いのちと暮らしのケミ・ストーリー」,  
(社)近畿化学協会編(1989), 10章, 分子の動き  
と固体の特性.
- 5) 永野純子, 浅沼達哉, 中山尋量, 江口太郎,  
中村亘男, E. G. Derouane, 分子構造総合討  
論会, 名古屋, 1997.
- 6) Quang Xu, Taro Eguchi, Hirokazu Nakaya-  
ma, and Nobuo Nakamura, *J. Chem. Soc.,  
Faraday Trans.*, 91, 2949-2953(1995).
- 7) Hirokazu Nakayama, Taro Eguchi, Nobuo  
Nakamura, Shunro Yamaguchi, Mayumi  
Danjyo, and Mitsutomo Tshako, *J. Mater.  
Chem.*, 7, 1063-1066(1997).
- 8) 金野元紀, 山口俊郎, 中山尋量, 江口太郎,  
中村亘男, 分子構造総合討論会, 松山, 1998.
- 9) 上田貴洋, 辰巳奉正, 中村亘男, 第37回NMR  
討論会, 横浜, 1998.
- 10) 永阪文惣, 上田貴洋, 中山尋量, 江口太郎,  
中村亘男, 第37回NMR討論会, 横浜, 1998;  
B. Nagasaka, T. Eguchi, H. Nakayama,  
N. Nakamura, and Y. Ito, Paper presented  
at the 6<sup>th</sup> Internatl. Workshop on Positron  
and Positronium Chemistry, Tsukuba,  
1999.
- 11) L. W. Jelinski, in R. A. Komoroski ed.,  
"High Resolution NMR Spectroscopy of Synthet-  
ic Polymers in Bulk", VCH Publ., Inc.,  
1986, Chapter 10.
- 12) 永阪文惣, 中山尋量, 上田貴洋, 江口太郎,  
中村亘男, 第36回NMR討論会, 東京, 1997.

