

最近の有機分析技術—核磁気共鳴分光分析技術—

B

前回までに、重要な有機分析技術として質量分析技術と赤外分光技術を紹介してきたが、今回紹介する核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance; 以下、NMRと略)分光技術も、これらと同様に有機分析では必要不可欠な分析技術である。NMRでは、主に分子を構成する原子核の化学結合状態に関する情報が得られ、分子構造を詳細に解析できる。このNMRによる分子レベルでの構造解析は、生化学から無機材料にわたる広範囲の分野に応用されている。

本稿では、主に有機分析でのNMRの応用例を紹介する。

NMRから何がわかるか

B-1

定性分析

質量分析法、赤外分光法などと同様に、試料から得られたスペクトルを標準スペクトルと比較することにより、試料の同定が可能である。特にC、H、O(N)の元素から構成される有機化合物については、豊富な標準スペクトルが用意されており、同定が容易である。しかしながら無機化合物や有機金属錯体については、標準スペクトルの不備もあり同定が難しい場合がある。

定量分析

スペクトルのシグナル強度(積分値)から、混合

物や樹脂の構成成分の組成比分析(相対的な定量分析)が可能である。

構造解析

NMRが分子構造に関する情報をもたらすことから、この情報を解析して分子構造を決定することができる。特に有機合成化学や天然有機化学の分野では、対象試料が未知物質のためNMRによる分子構造の決定が必要とされる。分子構造は、元素分析法、質量分析法、赤外分光分析法などのいろいろな分析結果から推定できるが、最終的な構造決定にはNMRスペクトルの解析が必要となる。

NMRの概要

B-2

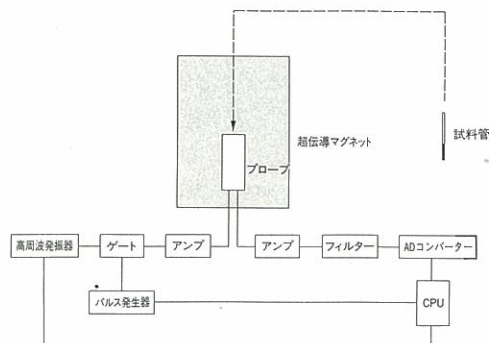
原理

均一な磁場中で原子核はその核スピン状態に応じて異なるエネルギー準位に分裂する。この分裂したエネルギー差に相当する電磁波が照射されると、共鳴によるエネルギーの吸収と放出が起る。後述の磁場掃引型NMRではこのエネルギーの吸収、パルス・フーリエ変換型NMRではエネルギーの放出を観測する。共鳴する電磁波の周波数は核種に固有で、また同核種でも分子の結合状態などの環境によっても異なるため、電磁波の周波数を調べることにより、原子核の化学結合状態などの情報を得ることができる。

装置

近年、パルス・フーリエ変換型NMR(FT-NMR)測定装置が広く利用されている。従来の磁

場強度を連続的に変化させる磁場掃引型NMRと比較して、FT-NMRは超伝導マグネットを用いることにより高分解能で検出感度が高い測定が可能で、積算が容易なこと、さらにパルスを組み合わせた2次元測定法などの応用測定ができることが特徴としてあげられる。第1図にFT-NMR装置の概略図を示す。NMR装置の磁場強度によ



第1図 NMRの装置概略図

て得られるスペクトルが異なるため、測定装置の磁場強度を400、500MHzのように¹Hの共鳴周波数で区別することが必要である。当社では500MHzのFT-NMR装置を用いている。

測定

① 測定核種

NMRで観測可能な核種を第1表にまとめた。これらの核種でも、核種によって測定のしやすさが異なる。測定が容易な核種は¹H、¹³Cであり、これらの核種の測定が容易であることが有機分析分野においてNMRが多分に貢献している理由である。これら以外では、測定が比較的容易で生化学、高分子化学分野などでの研究に重要な情報をあたえる¹⁵N、¹⁹F、²⁹Si、³¹Pについて適用例が多い。

第1表 NMRで測定可能な核種

H
1,2,3

Li 6,7	Be 9											B 10,11	C 13	N 14,15	O 17	F 19	Ne 21
Na 23	Mg 25											Al 27	Si 29	P 31	S 33	Cl 35,37	Ar
K 39,41	Ca 43	Sc 45	Ti 47,49	V 50,51	Cr 53	Mn 55	Fe 57	Co 59	Ni 61	Cu 63,65	Zn 67	Ga 69,71	Ge 73	As 75	Se 77	Br 79,81	Kr 83
Rb 85,87	Sr 87	Y 89	Zr 91	Nb 93	Mo 95,97	Tc 99	Ru 99,101	Rh 103	Pd 105	Ag 107,109	Cd 111,113	In 113,115	Sn 117,119	Sb 121,123	Te 123,125	I 127	Xe 129
Cs 133	Ba 135,137	La 139	Hf 177,179	Ta 181	W 183	Re 185,187	Os 187,189	Ir 191,193	Pt 195	Au 197	Hg 199,201	Tl 203,205	Pb 207	Bi 209	Po	At	Rn

Ce 133	Pr 141	Nd 143,145	Pm	Sm 147,149	Eu 151,153	Gd 155,157	Tb 159	Dy 161,163	Ho 165	Er 167	Tm 169	Yb 171,173	Lu 175
-----------	-----------	---------------	----	---------------	---------------	---------------	-----------	---------------	-----------	-----------	-----------	---------------	-----------

(核種の下に数字は測定可能な質量数を示す。質量数を書いていないものは測定できない核種を示す)

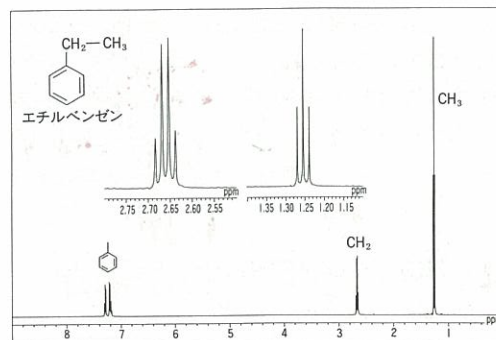
② 試料状態

試料には液体(溶液)状態、もしくは固体状態のものを用いる。液体では自由な分子運動のため高分解能スペクトルが得られる。したがって、試料が固体の場合でも可能なかぎり溶媒に溶解して溶液とする。一方、固体ではいろいろな相互作用によりスペクトルが複雑になるが、溶液状態での測定に近いスペクトルが得られる固体高分解能測定法が開発されている。

③ 測定例

基本的な有機物であるエチルベンゼンを用いて、実際のNMRスペクトルを紹介する(第2図)。スペクトルの横軸は、基準物質と各シグナルの

共鳴周波数の差を観測周波数(500MHzの装置の場合、¹H:500MHz,¹³C:125MHz)で除した化学シフト(単位:ppm)値に変換して示す。また、縦軸は相対強度を示す。



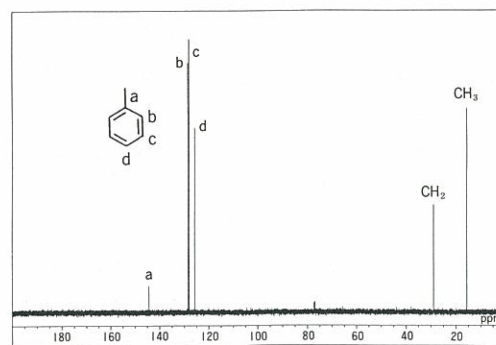
第2図 エチルベンゼンの¹H-NMRスペクトル

① ¹H-NMR

第2図はエチルベンゼンの¹H-NMRスペクトルである。¹H-NMRスペクトルの特徴は、シグナルの分裂パターンから構造を解析できることにある。例として図中に1.26ppm付近のCH₃基、および2.66ppm付近のCH₂基のシグナルを拡大して表示したが、それぞれ本来1本のシグナルが隣接する¹Hの影響を受けてCH₃は3本に、CH₂は4本に分裂している。これはCH₃-CH₂基の典型的な分裂パターンである。

② ¹³C-NMR

エチルベンゼンの¹³C-NMRスペクトルを第3図に示す。検出感度が¹Hよりも低いが、化学シフトの範囲が¹H-NMRの約10ppmに比べて約200ppmと広く、さらにシグナルが単一線で現れるため化学シフトの分解能が高く、シグナルの帰属を行うことが容易である。



第3図 エチルベンゼンの¹³C-NMRスペクトル

B-3

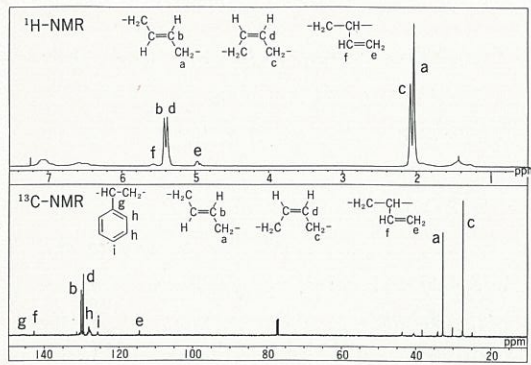
分析例

定性分析: 樹脂の同定

標準スペクトルまたは標準試料が用意されてい

る場合、これらの標準データとの比較により試料を同定できる。例として樹脂試料の¹H,¹³C-NMRスペクトルを第4図に示す。これらは標準スペクトルと一致することから、スチレンブタ

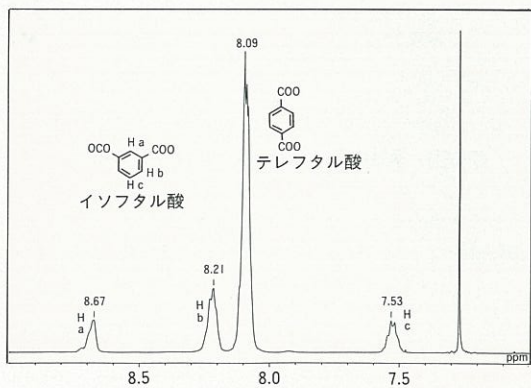
ジエンゴムと同一とされた。



第4図 樹脂試料の¹H, ¹³C-NMRスペクトル

定量分析:異性体の分析

ポリエステル樹脂の構成酸成分であるテレフタル酸とイソフタル酸は、ともにフタル酸の幾何異性体の関係にある。¹H-NMRでは、この異性体の区別が熱分解ガスクロマトグラフ法や赤外分析法よりも容易なため、フタル酸異性体の組成比分析を行うことができる。第5図にポリエステル樹脂の¹H-NMRスペクトル(500MHz, 7~9 ppm拡大)を示すが、テレフタル酸、イソフタル酸のシグナルがそれぞれ、8 ppm付近および、7.5、8.2、8.7 ppm付近に現れている。それぞれのシグナル積分値比は7.4:1.0:1.9:0.9であり、この値から組成比がテレフタル酸:イソフタル酸=2:1と決定できる。

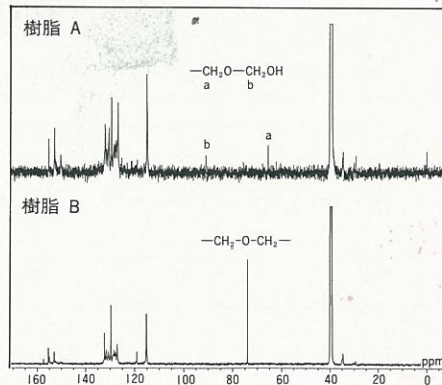


第5図 ポリエステル樹脂の¹H-NMRスペクトル(7~9ppm拡大)

構造解析

① フェノール樹脂の構造解析

フェノール樹脂は合成条件を変えることにより、分子中の構造を変化させ、異なった樹脂特性をもたせることができる。第6図に樹脂特性の異



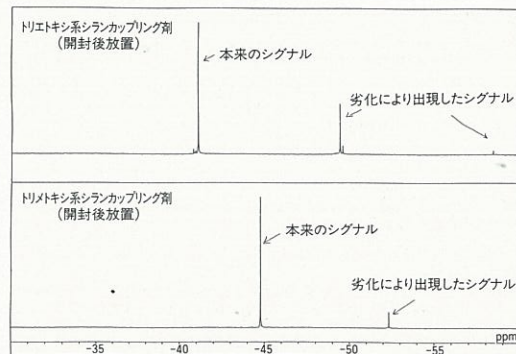
第6図 フェノール樹脂の¹³C-NMRスペクトル比較

なる2種類のフェノール樹脂の¹³C-NMRスペクトル(125MHz)を比較して示す。樹脂Aでは樹脂分子末端位のメチロール基(-CH₂OCH₂OH)に由来する90、55ppmのシグナルが顕著である(図中b、a)が、樹脂Bではフェノール分子間を架橋するオキシメチレン基(-CH₂OCH₂-)に由来する74ppmのシグナルが顕著である。したがって、樹脂Aはメチロール基が多いことから短く小さい樹脂分子から構成されていると考えられ、樹脂Bは多くのフェノール分子がオキシメチレン基でつながった長く大きな樹脂分子から構成されていると考えられる。

② シランカップリング剤の劣化

金属と有機物を接着させるシランカップリング剤は、分子中に接着性を発現させるトリアルコキシシランノール基(-Si(OR)₃)をもつ。このトリアルコキシシランノール基は水に対して不安定で、空気中の水分によっても分子間重合が引き起される結果、接着機能が劣化する。

開封後しばらく放置したトリエトキシ系とトリメトキシ系のシランカップリング剤の²⁹Si-NMRスペクトルを第7図に示す。本来、トリエトキシ系では-42ppm、トリメトキシ系では-45ppm付近に1本しか現れないはずの²⁹Siシグナルが、それぞれ3本と2本現れている。これらのシグナル

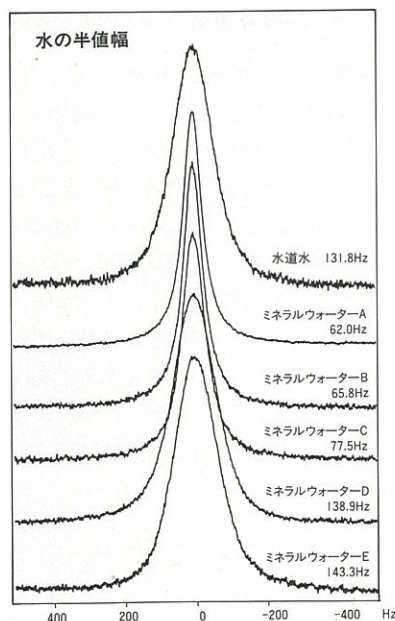


第7図 シランカップリング剤(劣化物)の²⁹Si-NMRスペクトル比較

はシランカップリング剤分子の2量体化、多量体化によるものと考えられ、シランカップリング剤の劣化の目安になる。

③ おいしい水の評価の可能性

水は、水分子が緩やかに水素結合で結ばれた分子の集団(クラスター)である。このクラスターの大きさから水のおいしさを判断できるという説¹⁾に基づいて、6種のミネラルウォーターについて¹⁷Oシグナルの線幅を調べた。結果を第8図に示す。



第8図 水の¹⁷O-NMRシグナルの線幅比較

おいしい水はクラスターのサイズが小さく、したがって¹⁷Oシグナルの線幅がせまくなることが予想されたが、測定結果は線幅と水のおいしさに相関関係は認められなかった。単純に線幅だけから水のおいしさを評価することは難しいと指摘されている²⁾ものの、官能評価に代わる一つの参考指標として一考に値する。

2次元測定法

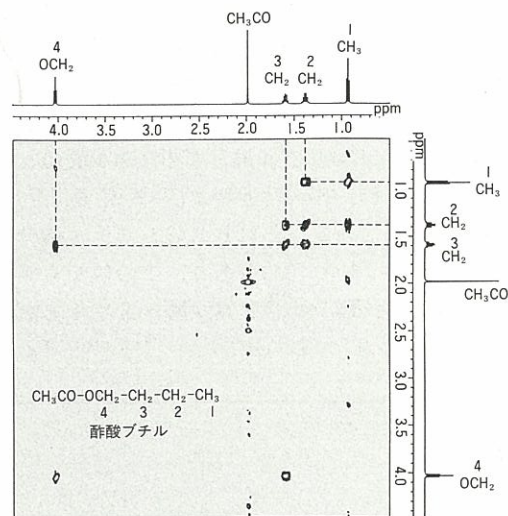
2次元測定法では、どのように炭素核や水素核がつながっているのか、あるいは分子中の水素核が空間的に近接しているのかどうかなどの立体構造を含めた分子構造の情報が得られる。

2次元測定法は、照射する間隔を制御したいいくつかのパルスを組合せてシグナルを検出する。このパルスの組合せによって、スペクトルにいろいろな核間相互作用の影響をもたせることができる。その結果、縦・横2軸に展開した2次元スペクトルから縦方向のNMRシグナルと横方向のNMRシグナル間の相互作用を読みとることによ

り、上述の原子核のつながりや核の空間的な近接の情報を知る。

① 2次元スペクトル解析による酢酸ブチルの構造決定

ここでは2次元測定法の最も基本的なH-H COSY解析例を示す。COSY測定法では、H-C-C-Hのように分子中で化学結合を3つ程度介して結合する¹Hどうしの組合せを決定することができる。第9図に酢酸ブチルのCOSYスペクトルを示すが、各COSY相関ピークから点線でたどれる縦方向、横方向の¹Hシグナルどうしが隣接して結合していることを示している。すなわち、0.9ppm付近の末端CH₃基の隣には1.4ppmのCH₂基、その隣には1.6、4.0ppmの順にCH₂基が結合していることがわかる。この4.0ppmのCH₂基は化学シフトの値からCH₂O基に帰属することができるため、CH₃(CH₂)₂CH₂O基の存在がわかる。また、2.0ppmのシグナルはCH₃CO基に帰属することができるため、このスペクトルをあたえる物質はCH₃CO-O(CH₂)₃CH₃、すなわち酢酸ブチルと決定できる。



第9図 酢酸ブチルのH-H COSYスペクトル

当社での分析例を中心に、核磁気共鳴(NMR)分光法を紹介した。これ以外にも、タンパク質のような巨大分子の立体構造決定や、無機材料評価、医療機器に利用されるイメージングなど、その応用分野はきわめて広い。

NMRの原理や応用測定法については簡単に述べたが、詳細については参考文献³⁾などをご参考いただければ幸いある。

本誌では3回にわたり有機分析に関する主要な分析技術とその適用例をご紹介してきた。これら以外にもいろいろな応用が可能である。皆様のお役に立てることを願っている。

[西神事業所 有機分析室 栗本宜孝]

1) 1) 松下和弘: 食品と開発, Vol.24 (1989), No.7, p.82

2) 日本電子ニュース, Vol.31 (1990), No.1, p.14

3) 日本化学会編: 実験化学講座5 NMR, (1991), 丸善