

NMRによる有機物の分析

キーワード：NMR、核磁気共鳴、有機化合物、構造解析、成分分析

概要

NMR (核磁気共鳴)装置は、現在では有機化合物の構造解析になくはならない重要な分析装置です。そのスペクトルから得られる情報は、UV(可視紫外吸収スペクトル)やIR(赤外吸収スペクトル)と比較してもはるかに多量かつ詳細で、これまでの分析装置にない広い汎用性を有します。ここでは、NMRの簡単な解説と、測定例を紹介いたします。

解説

《NMRとは》簡単に表現すると、「原子核が磁場中でエネルギーを吸収・放出する現象を観察することによって、分子の構成要素となっている原子間のつながりをみる」分析方法です。

原子は核とその周りを回る電子から構成されています。この原子核を磁場の中においた場合、いくつかのエネルギー状態を生じます。このエネルギー状態の差と同じエネルギーを持つラジオ波を照射しますと、核によるエネルギーの吸収と放出が起こります。このエネルギー状態とその差は、同じ核種であっても、核の周りの化学的環境(結合の種類や結合している核種)によって異なります。したがってその共鳴吸収の起こる値の違いから、物質の定性、構造解析等が可能となります。

《利点・欠点》原子-原子間の相互作用をみることができるため、原子配列に関する情報を得ることができます。しかし、試料の特性・測定核・試料の量にも左右されますが、他の測定法に比べると測定に時間がかかります。

《測定核》当所の依頼試験では、溶液 NMR では ^1H 、 ^{13}C を、固体 NMR では ^{13}C を観測核とした測定を行っています。つまり、溶液 NMR では試料に含まれている ^1H または ^{13}C の、固体 NMR では ^{13}C の周りの環境や結合様式を知ることができます。

《実際の測定》NMR 法は、測定試料の状態から、溶液 NMR と固体 NMR の二つに分類できます。溶液 NMR では、適当な溶媒(CDCl_3 , D_2O など)に溶かしますが、試料が液体の場合にはそのまま用いることもあります。固体 NMR は、試料の形態が固体のものを測定する方法で、そのままの形状で測ることもできますが、粉碎した方がよりよいスペクトルが得られます。すでに記しましたように、NMR は大変優れた分析方法です。しかし、分析目的が化合物の構造解析であっても、物質の同定であっても、決して単独では結論を出すことはできないことにご留意下さい。

《装置について》当研究所の NMR 装置は、日本電子(株)製 JMN-A500 です。磁場強度は 11.74T(観測周波数 ^1H :500MHz, ^{13}C :125MHz)、測定可能温度は-200~400 です。

測定例

【溶液 NMR】 NMR のスペクトル及びその帰属について例を挙げます。図 1 は、ある化合物の重クロロホルム溶液を、一般的な測定方法(BCM 法)と特殊な測定方法(DEPT 法)で測定した ^{13}C -NMR スペクトルです。BCM 法では全ての ^{13}C に対応するピークが上向きにあらわれます。そのスペクトルのピーク位置から、ピークに対応する ^{13}C が何級 ^{13}C であるか、どのような官能基がついているかを知ることができます。例えば、アルカンについた $-\text{CH}_2-$ 中の ^{13}C のピークは 22~42ppm 付近に現れることがわかっていますので、図 1 中の 4,5 を帰属することができます。また、同じようにアルカンについた $-\text{CH}_2-$ でも、一端に $-\text{OH}$ が付くとそのピークは通常より 50ppm ほど大きな位置に現れることから、図中 8 がそれに対応することがわかります。

DEPT 法の $\alpha = 45^\circ$ では 4 級以外の ^{13}C が上向きに、 $\alpha = 90^\circ$ では 3 級 ^{13}C のみが上向きに、 $\alpha = 135^\circ$ では 1 級 ^{13}C と 3 級 ^{13}C が上向きで 2 級 ^{13}C が下向きに現れます。このことを利用すると、25ppm 付近のやや小さいピーク (10) のようにピーク位置から 1 級 ^{13}C か 2 級 ^{13}C

か判別しにくい場合でも $\theta_3 = 135^\circ$ のスペクトルでピークが上向きであることから、1級¹³Cであるとわかります。このようにして、一つ一つのピークの帰属を行っていくと、この試料をゲラニオールと推定できます。

【固体NMR】図2は、重水素化ポリスチレンとポリ(ビニルメチルエーテル)を機械的に混合した後、右側は403Kで30分間熱処理したもの、左は熱処理しなかった試料の固体

¹³C-NMR スペクトルです。左側はポリスチレンのフェニル炭素に帰属されるピーク(120ppm付近)は小さいですが、右側では大きくなっています。核間距離が小さいほどピークの強度が大きくなることから、機械的混合後に熱処理することによって核間距離が短くなった、すなわちより混合度が増したことがわかります。

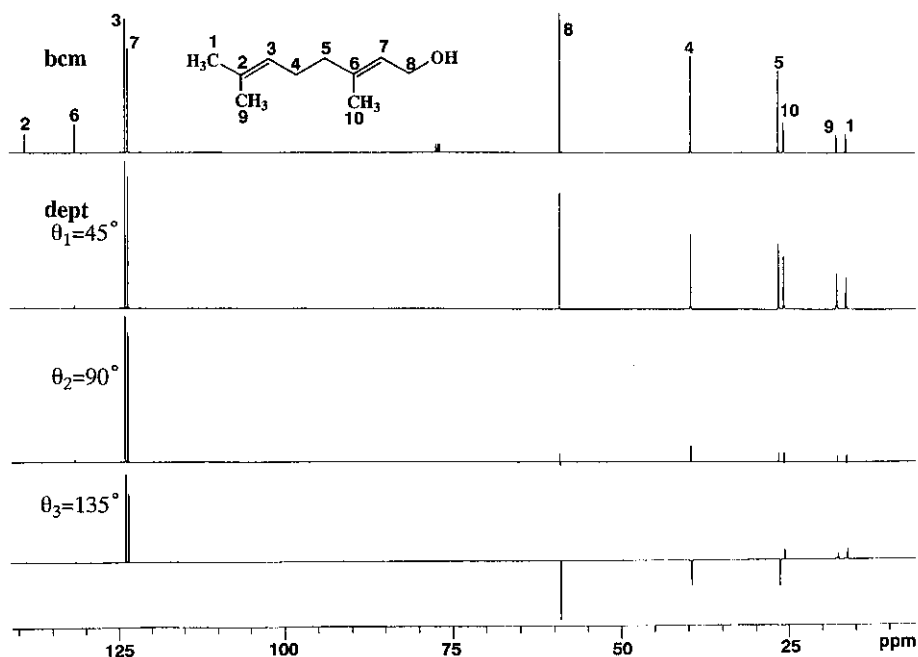


図1. ゲラニオール (溶媒: CDCl_3) の¹³C-NMRスペクトル

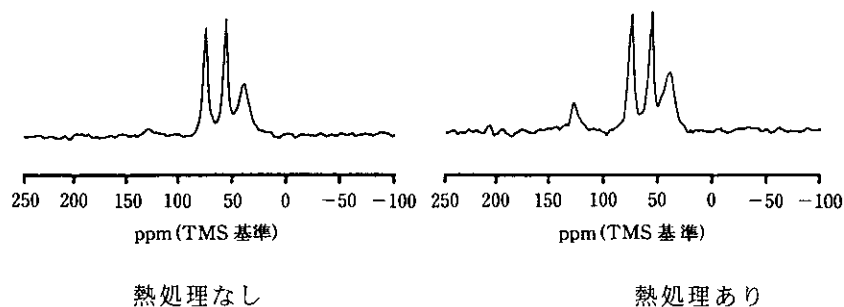


図2. 重水素化ポリスチレンとポリ(ビニルメチルエーテル)の機械的混合試料の固体¹³C-NMRスペクトル
[G. C. Gobbi et al., *J. Polymer Sci., Polym. Lett.*, 25, 61 (1987)]

参考文献

- 1) 安藤 勲編, 高分子の固体NMR, 講談社サイエンティフィク, p.200(1994).

作成者 材料技術部 有機材料グループ 日置亜也子 Phone:0725-51-2675

発行日 平成10年7月31日