

<総説>

(受理：2023年8月2日)

固体高分解能 ^{13}C NMR 法の基礎と高分子への応用

浅野 敦志*

1. はじめに

NMR (核磁気共鳴) 法は、静磁場中に置かれた化合物に電磁波を照射することで、その電磁波に呼応した化合物 (分子やイオン) 中の原子核の共鳴信号を取得する分光法である。試料としては固体、液体、気体のいずれも観測可能である。また、NMR 信号は分子の官能基毎に信号が観測されるため、比較的解釈し易いスペクトルではないかと思う。NMR 法の原理や測定法の理論は成書を参考にしていただくとして^{1,2)}、本総説では、固体試料を溶液 NMR スペクトルと同等の高分解能スペクトルとして観測するための、パラメータ設定の注意点を重点的に、また高分子への適用結果についても簡単に解説する。

2. 固体 NMR スペクトルの高分解能化

NMR 法は良く知られているように、感度が非常に悪い分光法であり、試料濃度が薄い気体を測定するためには、同位体ラベルした高圧ガス (例えば ^{129}Xe ³⁾) を用いる以外、かなり困難である。液体 (溶液) NMR 法は、有機合成などの分野では合成の途中段階を知る、合成物の構造や分子運動を知るなど、またタンパク質の構造や分子運動、局所的な相互作用を知るなど、化学一般および生物化学分野では必須の測定法となっている。一方、固体 NMR 法は、濃度的には気体や液体 (溶液) よりも遥かに有利であるが、溶液 NMR 法と同じ測定法では固体の NMR 信号は全く観測できない。溶液状態の分子やイオンは、固体状態に比べて遥かに速く運動しており、そのため、NMR 信号を覆い隠してしまう巨大ないくつかの相互作用は時間平均されて消失し、スペクトル上に現れない。固体 NMR 法で高分解能スペクトルを得るには、それら巨大な相互作用を測定法の工夫により上手く隠す必要がある。

固体 ^{13}C NMR スペクトルの高分解能測定を妨げているのは、主に ^1H 核と ^{13}C 核間で空間的な距離の 3 乗に反比例

して大きくなる双極子相互作用 (①) と、 ^{13}C 核の化学シフト異方性 (②) である。さらに、固体状態の分子運動が非常に遅いため、NMR 信号が極端に広幅化してしまい (③)、さらに低感度になることも一因である。

①の巨大な双極子相互作用の除去には、NMR 信号 (FID: 自由誘導減衰) 取得中に ^1H 周波数の電磁波 (ラジオ波) を照射する、 ^1H decoupling 法を用いる。この方法は、溶液 ^{13}C NMR 測定において ^1H - ^{13}C の共有結合間のスピン結合 (J_{CH}) を消去するために用いられる手法と同一であるが、 J_{CH} の 100 倍以上の双極子相互作用を小さくして見えなくするためには、ラジオ波の照射出力は溶液の場合の少なくとも 10 倍以上の高出力が必要となる。この方法を高出力 ^1H Dipolar Decoupling 法 (^1H DD 法) という。ちなみに、 ^1H - ^1H 間の双極子相互作用も存在する。このため、固体 ^1H NMR スペクトルは極端に広幅化し、一般的な測定では高分解能 ^1H スペクトルは観測出来ない。

②の化学シフト異方性は、様々な方向を向いて静止している固体分子中の球対称でない電子雲を静磁場が通過するために生じる。これは、試料をマジック角 ($3\cos^2\theta - 1 = 0$, $\theta = 54.7^\circ$) で高速回転する (Magic-Angle Spinning: MAS, 約 5 kHz 以上) ことで、等方化学シフト値の信号に落とし込んで観測することができる。

③の信号の広幅化による低感度は、高速 MAS 法でもある程度緩和されるが十分ではない。信号強度を約 4 倍

浅野 敦志



経歴：1989年3月 東京農工大学工学部卒業、1994年3月 北海道大学大学院理学研究科博士後期課程修了、1994年4月 防衛大学校化学教室助手～2014年4月 同校応用科学群応用化学科教授、2022年4月 防衛大学校先端学術推進機構 教養教育センター長 (併任)

趣味：観る将

*防衛大学校 応用科学群応用化学科
横須賀市走水 1-10-20 〒239-8686

(^1H - ^{13}C の場合) 向上させる交差分極法 (Cross Polarization: CP 法) を用いることで、広幅な信号を高感度に観測することができる。

3, マジック角試料回転 (MAS) 法

Fig. 1 は、 ^1H DD 法, MAS 法および CP 法を組み合わせ (CPMAS 法) 測定したグリシン (Gly) の固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルである。MAS をせずに測定すると (0 Hz), 化学シフト異方性が観測される。2種類の炭素のみで構成される単純な Gly でも、観測幅いっぱい信号が出現することがわかる。MAS 速度を 3~10 kHz に上昇させていくと、43.5 ppm 付近にメチレン基 (CH_2), 176 ppm 付近にカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) の信号が先鋭化して観測される。しかし MAS 速度 3 kHz では、化学シフト異方性の広がり と MAS との干渉により $\text{C}=\text{O}$ で 8 本 (☆), CH_2 では 2 本の人工ピーク (★) が観測される。この人工ピークはスピニングサイドバンド (SSB) と呼ばれているが、MAS 速度の整数倍の位置に化学シフト異方性との干渉は減少するため SSB は観測されなくなる。SSB を消すという方法も提案されているが、SSB と他の信号が重ならない様に MAS 速度を設定する方が、定量的にも信号の歪みが生じないことから良いだろう。固体高分解能 NMR スペクトルで観測される SSB は、溶液 NMR スペクトルに出現する SSB とは生じる理由が異なる。溶液 NMR スペクトルの場合、SSB は磁場の補正 (シム) の不具合から生じるため、出現してはいけない。

4. 交差分極 (CP) 法がスペクトルに与える影響

Fig. 2 は、2種類の高分子から構成される非相溶ブレンドの ^{13}C CPMAS NMR スペクトルである⁴⁾。CP 法は観測したい ^{13}C 核を直接励起せずに、 ^1H 側を励起して、そのエネルギーを ^{13}C 核へ伝達して (接触させて) 感度を向上させる手法である (図中のパルスシーケンス参照)。Fig. 2 中の OCH_2 基 (下向き黒矢印) と CH_2 基 (下向き白矢印) は、異なる高分子由来の信号であり、それら官能基の運動性はそれぞれ異なるため、CP 接触時間依存性が異なる。 OCH_2 基では約 150 μs でピーク強度が最大となるのに対し、 CH_2 基は 1 ms 付近で最大となる。また、 ^1H が直接結合していない $\text{C}=\text{S}$ 基は、エネルギー伝達に時間を要するため最大値の到達は 3 ms と接触時間は長い。このように、CP 法から得られるピークが最大値に到達する速さは、 ^1H との距離、分子運動性などにより異なる。

一方、CP 接触時間を長くしすぎると信号が小さくなり、やがて消失する。その速さは官能基に特有な回転座標系の ^1H スピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}^{\text{H}}$) の長さに依存する。このように、CPMAS 法では CP 接触時間は考慮しなければ

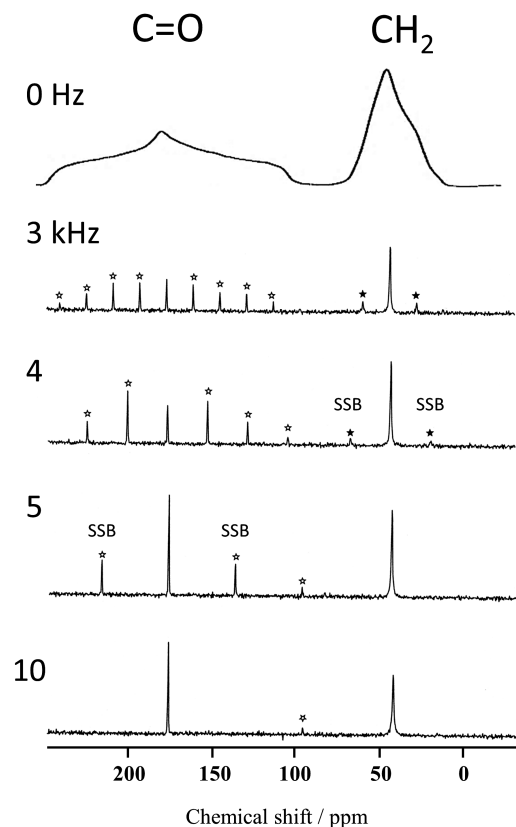


Fig. 1 Solid-state ^{13}C CPMAS NMR spectra of a glycine with various MAS rates. The symbols of open and solid stars represent the spinning-side band (SSB). (<http://www.tifr.res.in/~iupab/madhu3.pdf> is also useful.)

ならない重要なパラメータである。CP 接触時間は一般的には 1 ms 程度に設定することが多いが、得られるスペクトルの官能基のピーク強度比を比較することは慎重を要する。高分子などの場合は、ガラス転移温度 (T_g) 以下で測定すると定量性は大幅に改善される。

Fig. 3 は DPMAS 法 (上側, Direct Polarization: DP) と CPMAS 法 (下側) で観測した結晶性高分子同士のブレンド試料の測定例である⁷⁾。DPMAS 法で得られる信号強度は定量的な信号となる。DPMAS 法で得られたピーク形状は CPMAS 法で得られたスペクトルのピークと全く異なっている。これは、CP 法が運動の遅い結晶相をより強調するためである。さらに、poly (vinyl isobutyl ether) (PVIBE) 主鎖の CH 基と側鎖の CH_2 基が重なって観測される CHOCH_2 基 (75 ppm) のピークと poly (ϵ -L-lysine) (ϵ -PL) 主鎖の NCH 基 (58 ppm) のピーク面積を比較すると、DP 法で 1:0.2, CP 法で 1:0.7 となり全く異なる。ブレンド比から求められる、 ^1H 数を考慮に入れたこれらのピーク強度比は 1:0.2 である。このことは、CP 法が結晶相を大幅に強調していること、さらに非晶相が CP 法ではほとんど強調されないことを示している。この例のように、CPMAS 法を結晶性高分子に適用する時には、スペクトルの見た目と実際の結晶相 (運動の遅い成分や官能基) と非

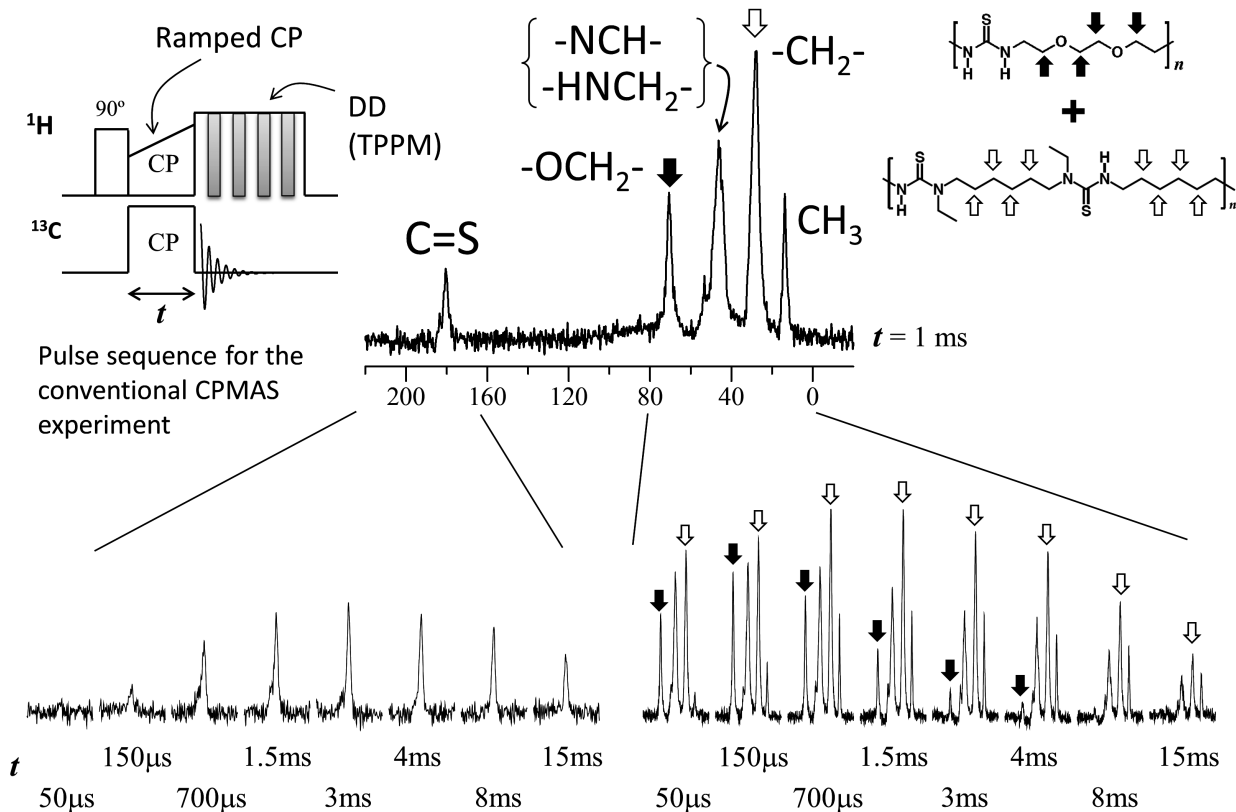


Fig. 2 Solid-state ^{13}C CPMAS NMR spectra of a heterogeneous blend of poly (ether thiourea) and poly (hexamethylene thiourea-*alt*-*N,N'*-1,6-diethyl methylene thiourea) at CP contact time of 1 ms. (Unpublished data related to ref. 4) The spectra with various CP contact times are also depicted. The two-pulse phase modulation (TPPM) method is used for the ^1H dipolar decoupling (DD)⁵ and the ramped CP technique is adopted to ^1H irradiation for CP⁶.

晶相（運動の速い成分や官能基）の比率は異なることに注意が必要である。

5. 温度がスペクトルに与える影響

固体高分解能 NMR スペクトルを観測する時の試料と測定温度との関係も重要である。Fig. 4 は PVIBE の非晶部分の温度依存 NMR スペクトルを示している⁸⁾。図からわかるように 189 K から温度を上げて測定していくと、307 K 付近でピークが一旦広幅化し、その後温度上昇と共に先鋭化する。PVIBE の T_g は約 253 K であるので、観測されたピークは約 $T_g + 50$ K で一旦広幅化していることになる。固体 ^{13}C NMR スペクトルは、高出力 ^1H DD 法を用いて高分解能化されるが、この出力は 50 ~ 100 kHz 程度である^{1,9)}。温度を上げていき、分子運動がちょうどその周波数領域になると、 ^1H DD の効率が落ちてしまう。すると、 ^1H - ^{13}C 双極子相互作用が復活してしまい、ピーク線幅の先鋭化が妨げられることになるのである⁸⁾。したがって、特に非晶性高分子を測定する場合には、測定温度によってピーク形状が変化する、思ったよりも高分解能化されないといったことがあるので注意が必要である。

測定温度が $T_g + 50$ K を超えると、再び ^1H DD が効果的となり高分解能化されるが、分子運動が速くなるため CP

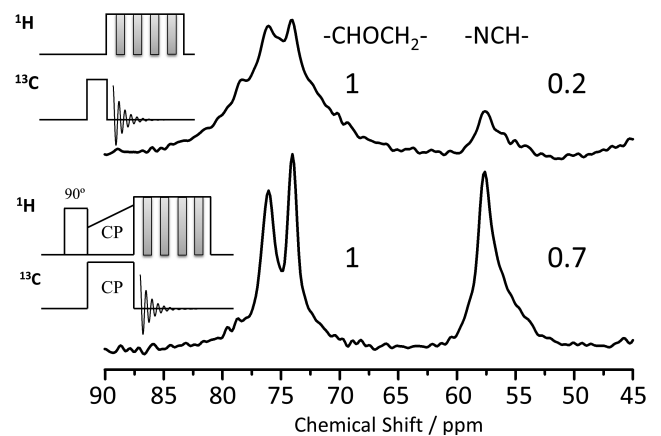


Fig. 3 Expanded solid-state ^{13}C direct-polarization MAS (DPMAS, or DDMAS is also frequently used, upper side) and CPMAS (lower side) NMR spectra of semi-crystalline polymer blends, poly (vinyl isobutyl ether) (PVIBE) and poly (ϵ -L-lysine) (ϵ -PL) for the CHOCH_2 and NCH regions.

効率は逆に落ちていく。CP が効かない程度に分子運動が向上する温度域では、DPMAS 法を用いて測定すればよい。またその時は、高速な分子運動により高分解能化が達成されるため、 ^1H DD の出力は 50 kHz 以下に落として構わない。FID 信号が長くなるので、出力を逆に落として FID 信号の取り込み時間を長く設定した方がよい。

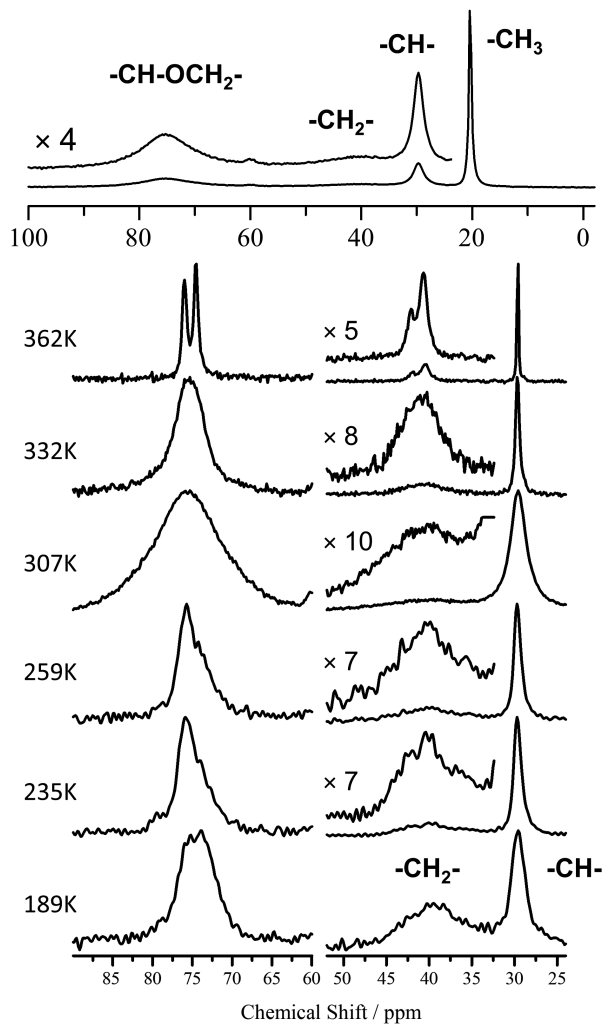


Fig. 4 Variable-temperature solid-state ^{13}C CPMAS NMR spectra of the non-crystalline portion of PVIBE.

さて、我々が温度変化させる時、普通は 30°C や 300 K などに設定する、温度上昇時には 5°C 刻みで上昇させることが多いと思う。Fig. 4 に示した温度の数値がこのような数値になっていないのは、装置上の設定温度を試料が感じている温度に校正しているからである¹⁰⁾。通常、設定した温度のエアを試料に吹き付けるが、MAS 速度に応じて試料管（ジルコニアローター）とエアとの間で摩擦熱が生じるため、試料管の温度は上昇する。また、温度校正を実施することで、試料が実際に感じている温度がわかって、試料の比熱などにより実際の試料温度は変化するので、校正した温度が試料温度にならない場合がある。例えばラジカルなどが含まれる試料の場合、磁場中で高速回転すると温度が急上昇する。このような場合には、KBr などで試料を薄めて測定すると良い。

6. 高分子材料への応用

Fig. 5 に高分子の構造変化を解析した例を示す¹¹⁾。高分子は熱処理により構造が変化することがある。poly

(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) は 300°C の熱処理では変化しないが (Fig. 5 (A) と (B) の PHEMA を比較せよ), poly (methacrylic acid) (PMAA) は隣のユニット同士のカルボキシ基間で分子内脱水反応を起こし環状構造に変化する¹²⁾。PHEMA/PMAA ブレンドを熱処理すると (B), PHEMA 側鎖由来の OCH_2 基 (約 68 ppm) と CH_2OH 基 (約 61 ppm) のピークの中に新たなピークが出現して、全体的に広幅化する。この変化は、PHEMA と PMAA との間で分子間脱水反応が起こったと仮定すると、ちょうど中間の約 64 ppm の化学シフト値に $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$ 基ピークが新たに観測されることになる。観測したスペクトルを波形解析により再現し (B の右側), 熱重量測定 (TGA) から水分子の減少量を算出して、NMR スペクトルの波形解析から得られる面積強度比率から求めた水分子の減少量と比較した。減少した水分子は、 $1/3 \sim 3/1$ ブレンドにかけて TGA では $7.5, 6.5, 6.1, 5.0, 4.8\%$, NMR では $8.1, 7.5, 6.3, 4.2, 3.6\%$ となり、非常に良く一致した。このように、分子構造の変化を固体 NMR 法から容易に解析することが可能である。

Fig. 6 は、 ^1H スピン-格子緩和時間 (T_1^{H}) から高分子ブレンドのドメイン構造を解析した例を示している¹³⁾。固体高分解能 ^{13}C CPMAS NMR 法では、溶液 NMR 法とは異なり、CP 法で ^1H から ^{13}C へ磁化分極するため、 T_1^{H} の値も ^{13}C ピークの強度変化から得られる¹⁾。溶液 NMR 法で用いられる Inversion Recovery 法を ^1H 側に適用した後、その ^1H 磁化の強度変化を CP 法で ^{13}C の磁化に分極すると T_1^{H} 曲線が求められる。単一の指数関数で表される T_1^{H} 曲線では、ピーク強度を対数プロットすれば直線となる。Fig. 6 の破線の直線は nylon6 (PA) 単体と polyketone (PK) 単体の T_1^{H} 曲線であり、それぞれ負の傾き K_{PA} と K_{PK} は 0.94 s^{-1} と 0.49 s^{-1} である。PA/PK ブレンドが 50 nm 以内の距離で相溶すれば、ブレンド中の PA と PK の信号から得られる T_1^{H} 曲線は、それぞれの単体の T_1^{H} 曲線の中間値となって一致する。これは、Fig. 6 図中に示したモデル図のように、PA と PK の間で ^1H スピン拡散 (速度 k) が起こってエネルギー交換し、互いに異なる T_1^{H} 値が平均化されるからである。しかし、 50 nm 以上のドメインを形成し、相分離する (各々数 100 nm 以上のドメイン) 手前のマイクロ相分離状態となると、不十分な ^1H スピン拡散となり、 T_1^{H} 曲線は特徴的な 2 種類の時定数 (T_1^{H}) を持つ指数関数曲線となる (数式は参考文献を参照のこと)。3 つのパラメータ K_{PA} , K_{PK} , k を用いて実測の緩和曲線をフィッティングした結果が Fig. 6 の実線である。

図中の ^1H スピン拡散速度 k は 0.8 s^{-1} と求められた。拡散距離 (r) は、3次元の球状ドメインを仮定して拡散方程式の解 ($r^2 = 6D/k$) より求めると、約 77 nm となる。拡散は両方向に働くので、2倍して約 150 nm のドメインと算

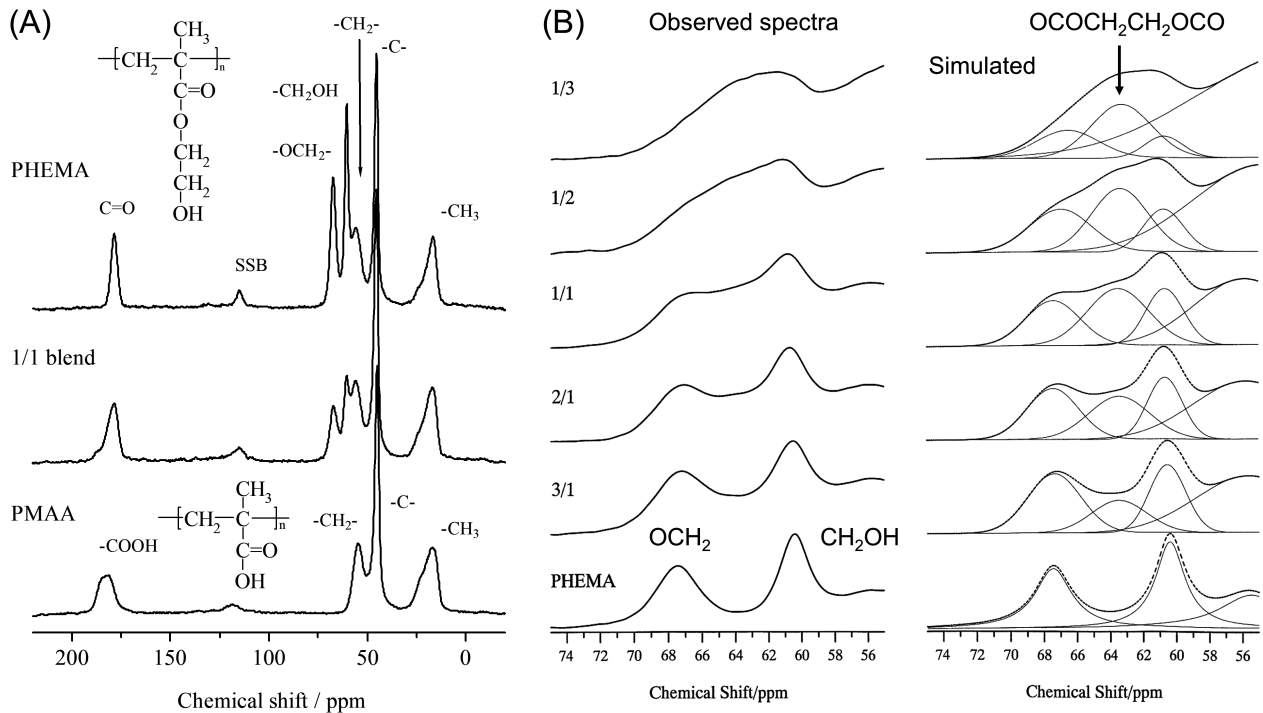


Fig. 5 (A) Solid-state ^{13}C CPMAS NMR spectra of poly (hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA), poly (methacrylic acid) (PMAA), and their 1/1 blend. (B) The expanded ^{13}C CPMAS NMR for OCH₂ region after heat-treatment at 300°C for 10 min : observed (left side) and the simulated (right side) spectra.

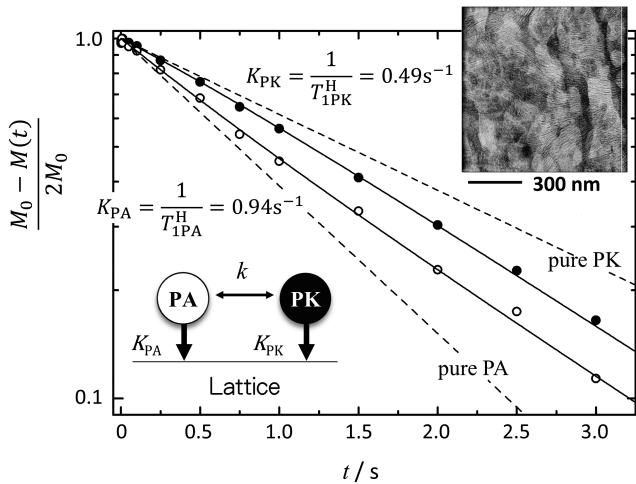


Fig. 6 Semilogarithmic plots of observed and simulated ^1H spin-lattice relaxation (T_1^{H}) decays for a nylon6 (PA, \circ) and polyketone (PK, \bullet) 4/6 blend. One of the 3D transmission electron microscope (TEM) images and the model figure for a 2-spin system of the spin-lattice relaxation are also inserted. The dashed lines represent the T_1^{H} decays of pure PA and PK. The solid lines are calculated ones using K_{PA} , K_{PK} , and k for PA and PK in the 4/6 blend.

出される。高分子の拡散定数 D の典型的な値は約 $500 \sim 800 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ であり、PA/PK ブレンドの場合、実測から算出した $700 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ を用いている。TEM 画像では円柱状に見える白い部分が結晶相、黒い部分が非晶相である。これらドメインは 100 nm から 200 nm で交互に出現しており、緩和解析と良い一致を示した。

7. おわりに

固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの測定は、室温で行うことが多いが、上述のように試料の T_g に依存してピーク形状が変わる、また CP 接触時間や試料の分子運動により全く異なるスペクトルとなることに注意が必要である。最後に示した緩和曲線の解析は単にスペクトルを測定するよりはハードルが高いかもしれないが、緩和現象は他の分光法には無い NMR 法の特徴であるので、NMR 法から分子運動やドメイン構造を定量的に解析する強力なパラメータの一つとなる。最近の固体 NMR 装置は全自動化が進んでおり、測定は格段に容易になった。試料を溶媒に溶解する必要もなく、また結晶多形も鋭敏に反映するなど、材料の特性をそのまま観測できるので、材料開発にはますます欠かせない分光法と考えられる。この総説が固体 NMR 測定の一助になってくれることを期待する。

文 献

- 1) 平野朋広, 浅野敦志, “NMR 分光法”, 長谷川 健, 川崎英也, 中原佳夫編, “機器分析ハンドブック 1 (有機・分光分析編)”, 化学同人, p. 28 (第 2 章) (2020).
- 2) 竹腰清乃理, “磁気共鳴 NMR - 核スピンの分光学 -”, サイエンス社 (2011).
- 3) T. Miyoshi, K. Takegoshi, T. Terao, *Polymer*, **38**, 5475 (1997).
- 4) Y. Fujisawa, Y. Nan, A. Asano, Y. Yanagisawa, K. Yano, Y. Itoh, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202214444 (2023). (類似のマイクロ相分離および相溶ブレンド, Fig. 2 は未発表データ)

- 5) A.E. Bennett, C.M. Rienstra, M. Auger, K.V. Lakshmi, R.G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6951 (1995).
- 6) (a) O.B. Peersen, X. Wu, I. Kustanovich, S.O. Smith, *J. Magn. Reson. A*, **104**, 334 (1993). (b) G. Metz, X. Wu, S.O. Smith, *J. Magn. Reson. A*, **110**, 219 (1994).
- 7) (a) A. Asano Y. Murata, T. Kurotsu, *e-J. Soft Mater.*, **3**, 1 (2007). (b) A. Asano Y. Murata, T. Kurotsu, *Macromolecules*, **41**, 9469 (2008).
- 8) A. Asano, K. Takegoshi, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8665 (2001).
- 9) 浅野敦志, *ぶんせき*, **6**, 266 (2014). (<https://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2014/201406nyuumon.pdf>)
- 10) M. Kitamura, A. Asano, *Anal. Sci.*, **29**, 1089 (2013).
- 11) (a) A. Asano, M. Eguchi, T. Kurotu, *J. Therm. Anal. Cal.*, **56**, 1059 (1999). (b) A. Asano, T. Kurotu, *Polym. Deg. Stab.*, **78**, 137 (2002).
- 12) A. Asano, M. Eguchi, T. Kurotu, *J. Polym. Sci.*, **37**, 2007 (1999).
- 13) (a) A. Asano, M. Nishioka, Y. Takahashi, A. Kato, S. Hikasa, H. Iwabuki, K. Nagata, H. Sato, T. Hasegawa, H. Sawabe, M. Arao, T. Suda, A. Isoda, M. Mukai, D. Ishikawa, T. Izumi, *Macromolecules*, **42**, 9506 (2009). (b) 西岡麻依子, 高橋洋平, 加藤淳, 日笠茂樹, 岩路仁, 永田員也, 浅野敦志, *高分子論文集*, **66**, 570 (2009). (c) 高橋洋平, 西岡麻依子, 加藤淳, 日笠茂樹, 岩路仁, 永田員也, 浅野敦志, *高分子論文集*, **66**, 577 (2009).

<Review>

Basics of the High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR and its Application to Polymers

Atsushi ASANO*

*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy,
Hashirimizu 1-10-20, Yokosuka, Kanagawa, Japan
(Accepted for publication : August 2, 2023)

Abstract

This review describes some basic characteristic properties appeared on the solid-state ^{13}C CPMAS NMR spectra. The magic-angle spinning (MAS) produces the isotropic chemical shift, and the appearance of the artificial spinning-side band (SSB) with some MAS ratios on the spectrum is exhibited. The cross-polarization (CP) transfer from ^1H to ^{13}C significantly enhances the rigid phase such as crystalline phase : the difference in the appearance of spectra between the CP and DP (direct-polarization : one pulse) experiments for crystalline polymers is demonstrated. In addition, the differences of the ^{13}C CPMAS NMR spectra depending on the length of the CP contact time or temperature are shown. Finally, the spectral change by an intermolecular dehydration reaction occurring in a polymer blend after heat treatment is shortly discussed. Furthermore, ^1H spin-lattice relaxation phenomenon applied to a polymer blend to investigate the domain size is also touched upon.

Key words : Crosspolarization, Direct polarization, Magic-angle spinning, Dipolar decoupling, Spin-lattice relaxation, Molecular motion