^1H および ^{13}C NMR 測定の信頼性—スピン-格子緩和時間および核オーバーハウザー効果

堀井 文敬

Fumitaka Horii, 京都大学化学研究所

最近の NMR 装置の発展・普及はめざましく、ほとんどの会員諸氏がその恩恵に浴されていることと思われるが、得られたスペクトルの化学シフトやシグナル強度、あるいは緩和パラメータを本当に信頼してよいのかと疑問をもたれたことはないだろうか。NMR 装置の自動化が進み、標準の測定条件さえセットしておけば問題がないと信じていても、測定・解析プロセスのブラックボックス化が進むにつれて、そのような疑問はますます強くなるに違いない。

本会の NMR 研究会では、このような疑問に答えるべく、多くの研究者の協力を得て、共通の試料を種々のメーカーの種々の周波数の NMR 装置で測定し、得られた各 NMR パラメータの信頼性を検討することにした。装置間のバラツキを知る上では測定者も同一人であることが必要であるが、このことは実際的にはかなり困難であるため、測定条件をできるだけ統一することにして、測定および解析については各協力者をお願いすることにした。 ^1H および ^{13}C NMR の化学シフトとシグナル強度の信頼性については、すでに第 1 報として *Polymer Journal*¹⁾ に発表され、その紹介は「高分子」誌上²⁾ に掲載されている。また、スピン-格子緩和時間 (T_1) および核オーバーハウザー効果 (NOE) の結果についても、第 2 報として先頃 *Polymer Journal*³⁾ に発表されたので、より多くの会員諸氏に参考にしていただけるよう概略を紹介する。

試料は AIBN を開始剤として溶液重合で得られた数平均分子量 28,500 のポリメタクリル酸メチル (PMMA) で、脱気後封管した溶液を順々に 31 台の 60~500 MHz の pulse FT 型の NMR 装置により測定した。測定条件は次のとおりである。

溶媒: CDCl_3 , 濃度: 10 w/v%,
温度: 55°C, T_1 測定: 反転回復法,

NOE 測定: 完全およびゲートデカップリング
法で得たシグナルの積分強度比から決定

1. ^1H のスピン-格子緩和時間

表 1 に PMMA の各 ^1H 種の T_1 の数平均値および精度 (カッコ内の数値) を示す。 $\alpha\text{-CH}_3$ と CH_2 プロトンの T_1 の精度は 5% 程度とかなりよく、測定条件さえ明確にしておけば T_1 を高分子の物性値の一つとすることができる。一方、 OCH_3 プロトンの T_1 の精度は少し悪いが、 T_1 が長いこと測定バラツキが大きくなったためであろう。 $\alpha\text{-CH}_3$ プロトンの mr の T_1 はいずれの周波数においても rr の T_1 より長い。このことはこれまでしばしば指摘されてきたが、その差は周波数の増大とともに減少していることがわかる。各 ^1H 種の T_1 の周波数依存性は明瞭で、いずれの T_1 も周波数とともに直線的に増大する。ただし、増大の程度は各 ^1H 種で異なり、 $\alpha\text{-CH}_3$ と CH_2 の場合にみられるように、 T_1 の長短が周波数によって逆転する場合も存在する。このような T_1 の周波数依存性は、極度尖鋭化条件で周波数依存性が消失する単一相関時間モデルでは全く説明できない。次に述べる ^{13}C 核の場合と同様、高分子の分子運動を考慮したモデルによる検討が重要であるが、PMMA の場合、異なる ^1H 種間の交差緩和もかなり起こるため解析はかなり複雑になると考えられる。

2. ^{13}C のスピン-格子緩和時間

表 2 には、PMMA の各炭素の T_1 の平均値と精度 (カッコ内の数値) を示す。 mr の四級炭素、 $mmrr + rrrr$ および $rrrm$ のカルボニル炭素の T_1 についても測定されたが、ここでは省略した。 ^{13}C の T_1 の精度は ^1H のそれに比べて少し悪く、10% を越える場合

表 1 PMMA の 55°C における ^1H の T_1 ^a

周波数 (MHz)	n^b	$\alpha\text{-CH}_3$		CH_2	OCH_3
		rr	mr	rrr	
60	1	50	60(—)	40(—)	140(—)
90	3	72(4.0)	84(4.9)	65(3.3)	307(6.9)
100	3	74(1.3)	87(1.1)	70(2.7)	382(9.0)
200	5	113(3.9)	132(5.4)	138(1.0)	560(7.5)
270	2	142(0.1)	162(7.4)	200(4.7)	851(—)
360	1	188(—)	205(—)	275(—)	963(—)
400	7	208(1.3)	220(2.7)	318(0.9)	1133(9.8)
500	4	259(2.3)	260(2.5)	389(6.9)	1166(20.5)

^a 単位 ms, () 内は精度 (%), ^b 測定数

表 2 PMMA の 50°C における ^{13}C - T_1 ^a

周波数 (MHz)	n^b	$\alpha\text{-CH}_3$		四級炭素	OCH_3	CH_2	C=O
		$\gamma\gamma$	$m\gamma$	$\gamma\gamma$	$\gamma\gamma\gamma$	$\gamma\gamma\gamma$	$\gamma\gamma\gamma$
15	1	80	100	700	460	40	1720
22.5	4	74	111	813	623	56	1938
		(11.4)	(10.6)	(5.0)	(6.9)	(4.8)	(2.5)
25	4	71	94	907	604	54	1951
		(9.3)	(12.0)	(12.6)	(6.5)	(7.7)	(11.6)
50	5	87	120	1136	661	79	1864
		(7.2)	(6.6)	(10.3)	(19.7)	(4.1)	(8.6)
67.5	1	115	145	1409	861	105	1740
90.6	1	123	165	1820	793	118	1450
100	6	129	161	1870	973	139	1323
		(8.5)	(9.5)	(2.6)	(9.7)	(3.2)	(5.2)
125	4	134	165	2237	1157	156	1075
		(5.2)	(6.3)	(4.6)	(16.3)	(6.7)	(6.9)

^a 単位 ms, () 内は精度 (%), ^b 測定数

も認められるが、この場合もほぼ測定の信頼性は高いといえる。

各炭素の T_1 はカルボニル炭素を除いて ^1H の場合と同様、周波数の増大とともにほぼ直線的に増大する。このような周波数依存性のうち ^1H が化学結合した ^{13}C 核については、次に述べる NOE の場合と同様、これら ^{13}C - ^1H 間の双極子相互作用が緩和の主原因であるため、比較的簡単な分子運動モデルによる解析が可能である。すでに種々のモデルによる解析が試みられ、C-H ベクトルの運動を少なくとも 3 種の独立の運動の重ね合わせで記述する多相関時間モデルにより、 T_1 および NOE の周波数依存性を説明できることが明らかにされている³⁾。この詳細については本研究の第 3 報として近日中に発表される予定である。

一方、 ^1H が化学結合していない炭素の場合、長距離の ^{13}C - ^1H 相互作用を取り扱う必要があり、解析は複雑になる。また、カルボニル炭素の場合、表 2 にみられるように 25 MHz 以上で T_1 は著しく減少する。このことは高磁場では化学シフトの異方性による緩和の寄与が増大したためと考えられ、解析はいつそう複雑となるようにみえる。しかし、化学シフトの異方性による緩和についての実験例は少なく、今後、高磁場はこの緩和の研究に有利になるかも知れない。

3. NOE

^{13}C NMR を測定する際、 ^1H の共鳴高周波を照射すると、シグナル強度は照射しない場合に比べて 1.2~3.0 倍に増大する。この効果が NOE 効果であり、強度比を NOE と定義する。表 3 に、各炭素の

表 3 PMMA の 55°C における NOE^a

周波数 (MHz)	n^b	$\alpha\text{-CH}_3$		四級炭素	OCH_3	CH_2	C=O
		$\gamma\gamma$	$m\gamma$	$\gamma\gamma$	$\gamma\gamma\gamma$	$\gamma\gamma\gamma$	$\gamma\gamma\gamma$
15	1	2.80	2.40	2.60	2.70	2.80	2.70
22.5	3	2.64	2.63	2.57	2.39	2.35	2.19
		(10.2)	(14.3)	(4.5)	(4.8)	(13.2)	(4.5)
25	4	2.72	2.70	2.47	2.52	2.72	2.24
		(1.6)	(4.5)	(1.1)	(4.1)	(9.2)	(5.8)
50	5	2.65	2.65	2.11	2.12	2.13	1.62
		(4.1)	(5.1)	(7.6)	(5.1)	(10.9)	(6.6)
67.5	2	2.31	2.42	1.88	1.88	1.83	1.29
		(6.3)	(2.6)	(8.3)	(7.2)	(7.7)	(6.6)
90.6	1	2.07	2.03	1.98	1.66	1.71	1.33
100	5	2.14	2.20	1.68	1.63	1.63	1.07
		(10.0)	(6.9)	(4.3)	(4.9)	(6.0)	(5.9)
125	4	2.16	2.30	1.68	1.57	1.63	1.07
		(4.0)	(7.7)	(6.2)	(7.5)	(8.5)	(3.8)

^a () 内は精度 (%), ^b 測定数

NOE の平均値および精度を示す。NOE の場合、スペクトルの積分強度を求める必要があるが、ピーク強度を用いて算出する T_1 の場合とほぼ同程度の精度が得られることがわかる。低周波数における NOE はいずれの炭素についても 2.5~2.8 で、ほぼ一致する。しかし、周波数の増大とともに各 NOE はほぼ直線的に減少するが、その減少の程度は炭素種でかなり異なる。したがって、高磁場では各炭素の NOE はかなり異なることになり、組成に比例したシグナル強度を得るためには NOE の補正を行うか、ゲートデカップリング法による測定を行うことが必要である。

以上、簡単に各 NMR 緩和パラメータの共通測定の結果について紹介した。今後も NMR の利用はますます広がっていくと予想されるが、NMR 研究会では、共重合体の組成解析の信頼性をはじめ、NMR 測定に関する種々の検討を今後も行っていく予定をしている。

文 献

- 1) R. Chôjô, K. Hatada, R. Kitamaru, T. Kitayama, H. Sato, Y. Tanaka: *Polym. J.*, **19**, 413 (1987)
- 2) 畑田耕一: 高分子, **36**, 438 (1987)
- 3) R. Chôjô, K. Hatada, R. Kitamaru, T. Kitayama, H. Sato, Y. Tanaka, F. Horii, Y. Terawaki: *Polym. J.*, **20**, 627 (1988)
- 4) F. Horii, M. Nakagawa, R. Kitamaru, members of NMR Research Group, SPSJ, *Polym. Prepr., Jpn.*, **36**, 3151 (1987)

(助教授, 工博, 工門=高分子材料物性, 固体 NMR, 分子運動)