高分解能 NMR ① 固体 NMR

堀井 文敬

Fumitaka Horii, 京都大学化学研究所

1. はじめに

^{13}C 核のような希スピンを対象に開発された cross polarization/magic angle spinning (CP/MAS) NMR 法¹⁾は、高分子の固体構造、分子運動の研究に極めて有力で、広く普及している。最近では、 ^1H 核のように天然存在比の高いスピン $I=1/2$ の核や $I>1/2$ の核についてもそれぞれ combined rotation and multiple pulse spectroscopy (CRAMPS) 法²⁾ および dynamic angle spinning (DAS) 法³⁾ が改良または開発され、ほぼすべての核について高分解能測定が可能になりつつある。また、従来は室温測定に限定されていたが、通常 $-100\sim+130^\circ\text{C}$ または $-150\sim250^\circ\text{C}$ 、特別な場合は 8 K や 600°C での測定も可能で、この方法は有機材料はもちろん無機材料の構造研究上必須の手段になっている。本稿では、固体高分解能 NMR 装置について簡単に解説したのち、NMR により得られる情報、実際の測定例について述べる。

2. NMR 装置

通常、溶液用測定装置に固体用ユニットを付属すれば固体高分解能 NMR 測定が可能になる。したがって、ここでは固体用ユニットについてのみ述べる。なお、実際の測定法については成書⁴⁾ にすでに述べた。

2-1. CP/MAS

^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{29}Si などの希スピンあるいは ^{31}P などのように天然存在比は高くても試料中の濃度の低い核については、次の三つの方法を併用して測定が行われる。すなわち、これらの方法は dipolar decoupling (DD)、MAS、および CP であり、それぞれ ^1H の局所磁場による線幅の広がりを消去するため、化学シフトの異方性による線幅の広がりを平均化するため、お

よび ^1H スピン系と希スピン系の間でエネルギーを交換させて、希スピンの磁化を著しく増大させることにより S/N 比を増大させるために用いられる。したがって、通常 NMR 装置本体に高出力の多核種用パワーアンプ、同 ^1H 用パワーアンプ、多核種用プローブ、温度制御付 MAS ユニットを取り付ければ、スペクトルおよびスピン緩和時間などの測定が行える。

2-2. CRAMPS

^1H や ^{19}F などのスピンの場合、線幅の広がりは主として同種スピン間の磁気双極子相互作用に基づく。したがって、DD 法のかわりに BR-24、MREV-8 などとよばれる多重パルスによりその消去を行う。これらのパルス系列を用いる場合、高周波磁場の振幅や位相を極めて精度よく調整する必要があり、これまでは一般的に利用することはかなり困難であった。しかし、最近では市販の装置でも比較的容易に測定できるようになり、分解能も飛躍的に増大した²⁾ ことから、今後の発展が期待される。なお、上記 CP/MAS ユニットが付属されている場合は、CRAMPS プローブのみを用意すればよい。

2-3. DAS

$I>1/2$ のスピンでは、四極子相互作用の 2 次の摂動により線幅の広がりが生じ、この広がりは MAS のような特定の一軸周りの試料回転法によっては消去さ

堀井文敬 京都大学化学研究所 (611 宇治市五ヶ庄) 助教授、工博

1972 年京大大学院工学研究科博士課程修了、1977 年京大化学研究所技官、1981 年助手、1988 年助教授。専門は高分子物理化学、高分子の核磁気共鳴。

<趣味>スポーツ

High-Resolution NMR: Solid-State NMR

図 1 DAS におけるパルス系列と試料回転

れない。少なくとも静磁場に対して 37.38° および 79.19° 傾けた軸の周りで試料を回転することが必要である。Pines ら⁵⁾ は、試料を充てんした内筒およびこれを入れた外筒をそれぞれの軸で回転する二重回転法を考案した。一方、DAS⁹⁾ では図 1 に示したように回転軸を時間変化させて測定を行う。すなわち、 $\theta_1 = 37.38^\circ$ の軸の周りに試料を回転した状態で、 90° パルス後の横磁化を時間 t_1 だけ時間発展させる。その後磁化をいったん静磁場方向に戻して回転軸を $\theta_2 = 79.19^\circ$ に変え、再び 90° パルスで得た横磁化の t_1 後に現われるエコーを検出する。このエコーの長時間側の減衰部分を t_1 , t_2 の関数とみなし、二次元フーリエ変換すれば ω_1 軸方向に高分解能スペクトルが得られる。なお、この場合も DAS プローブを取り付けるのみで測定可能である。

3. NMR 情報とその応用

NMR では、核スピンの関与する種々の相互作用を反映したスペクトルあるいは磁気緩和を測定する。したがって、これらの相互作用が影響する空間的スケールあるいはタイムスケールでみた高分子固体の静的動的構造を明らかにできる。表 1 には、 ^{13}C 核を例として NMR で得られるパラメータ、情報およびその応用をまとめて示す。

MAS により等方平均化された固体の化学シフトも化学構造を反映するため、溶媒に溶解しない高分子の構造解析に利用できる。ただし、固体の化学シフトは必ずしも溶液で得られる化学シフトとは一致しない。溶液では速い分子運動により異なるコンホメーション間の遷移に基づいた平均の化学シフトが得られるが、固体では一般に特定のコンホメーションを反映した化学シフトになるためである。このことを利用すれば固体の化学シフトからコンホメーションに関する情報を得ることができる。しかし、分子の充てん状態、水素

表 1 固体 NMR により得られる情報とその応用

NMR パラメータ	情 報	応 用
①化学シフト	化学構造 コンホメーション パッキング 水素結合 局所分子運動	不溶・不融材料の化学構造 高分子固体の相構造、分子運動
②スピン緩和定数 T_{1c} , T_{2c} , $T_{1\rho c}$	分子運動 $\tau_c = 10^{-5} \sim 10^{-12}\text{s}$	高分子の凝集状態
T_{1H} , T_{1OH}	スピン拡散	ガラス状態の物性 (耐衝撃性、気体透過性)
③スピン拡散速度	スピン拡散	
④固体二次元図 スピン相関	スピン交換 化学交換 局所分子運動	高分子ブレンドの混合状態 多相系材料および複合材料の界面状態
双極子相互作用 化学シフトの異方性	局所分子運動	

結合に基づくシフトも起こるため、これらの寄与を吟味することが重要である⁹⁾。さらに、固体でも分子運動の高い場合は、コンホメーション間の遷移が化学シフトに反映され、局所運動の解析に利用できる。

^{13}C 核のように希スピンの場合には、特別な場合を除きスピン拡散が無視できるため、スピン-格子緩和時間 (T_1)、スピン-スピン緩和時間 (T_2)、回転系の $T_1(T_{1\rho})$ などから $10^{-5} \sim 10^{-12}\text{s}$ の関連時間をもつ分子運動の解析を行うことができる。また、これらの緩和時間の違いを利用し、結晶性高分子固体、高分子多相系材料などの各相のスペクトルを選択的に観測することにより、各相の構造解析を行うことができる。

^1H 核のように濃度の高い核の場合、互いのスピンの状態が次々と交換することによりスピン拡散が起こる。この現象を利用すれば、結晶-非晶、ガラス-ゴムなどからなる相分離構造の相のサイズ、空間配置状態などの解析や高分子ブレンドの混合状態の解析を行うことができる。

固体状態でも溶液 NMR で行われている二次元法を原理的には利用可能であるが、分解能が低いことや時間がかかることなどのため実用的でないことが多い。これらのなかで、スピン交換や化学交換に関する二次元 NMR 法は比較的よく用いられている。一方、化学シフトの異方性や CH 双極子相互作用を反映したスペクトルは分子運動の詳細な解析に利用できる。二次元 NMR 法では一軸に等方平均の化学シフト、他軸にこれらを反映したブロードなスペクトルを図示できるため、個々の核についてこれらのスペクトルを精度よく測定でき、今後の発展が期待される。

図2 シス-1,4-ポリブタジエン架橋物の CP/MAS ^{13}C NMR スペクトル

4. 応用例

① 不溶不融材料の化学構造：熱硬化性樹脂⁶⁾、プラズマ重合生成物⁷⁾、放射線架橋物⁸⁾などの構造解析に広く利用されている。例えば、図2には30°Cで $^{60}\text{Co}\gamma$ 線を3 MGy (300 Mrad) 照射したシスポリブタジエンの脂肪族炭素領域の CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルおよびそのline shape 解析の結果を示す⁸⁾。明らかに、照射により生成した H 型架橋に基づく CH 炭素、その隣りの $\alpha\text{-CH}_2$ 炭素の共鳴線が認められる。これらの面積強度から算出した架橋の G 値は14.1である。しかし、ポリエチレンなどの場合、通常の線量で生成する架橋数が極めて少ないため、このような方法で架橋点を検出することは難しい⁹⁾。一方、熱硬化性樹脂の硬化過程を明らかにするためには、特定の位置を ^{13}C または ^{15}N でラベルした出発物質あるいは硬化剤を用いると便利である⁶⁾。

② 結晶性高分子固体の構造：われわれは、等温結晶化させたポリエチレン¹⁰⁾、ポリプロピレン¹¹⁾、ポリテトラメチレンオキシド¹²⁾の ^{13}C NMR スペクトル、 T_1 、 T_2 を解析することにより、これらの試料には結

晶、結晶-無定形界面および無定形領域からなるラメラ構造が存在することを明らかにした。とくに、 ^{13}C NMR 法は非晶領域の解析に有効で、延伸や架橋に基づく構造変化を検討できる。図3には、超高分子量ポリエチレンのゲル乾燥フィルムおよび145°Cでの熱処理物の室温の ^{13}C DD/MAS スペクトルを示す¹³⁾。ゲル乾燥フィルムはキシレン溶液から急冷することにより作製したにもかかわらず、ポリエチレン単結晶¹⁴⁾とほぼ同様な相構造をもつことがわかる。すなわち、ゴム状無定形成分は全く存在せず、微結晶表面は分子運動の拘束された比較的短いループ状非晶鎖（界面成分に相当）により構成されている。このような特徴的な相構造は145°Cの熱処理で著しく変化する。すなわち、結晶および界面成分の減少に伴って、大量のゴム成分が出現する。かなりの分子鎖の再配列が起こった結果と考えられ、この温度では150倍程度の延伸しか行えない原因がこのような著しい再配列のためと推定される。

③ 分子内および分子間水素結合：ポリビニルアルコール (PVA) 固体では、*mm*、*mr* シーケンスにおいてそれぞれ2個および1個の水素結合が生成するのに伴って、中央の CH 炭素の共鳴線がそれぞれ約10および5 ppm 低磁場シフトする¹⁵⁾。この現象を利用し、種々の PVA 試料の結晶および非晶領域の分子内および分子間水素結合状態が明らかにされた¹⁶⁾。PVA は高弾性率、高強度材料あるいは高分子ゲルの素材として注目されており、このような水素結合に関する知見は材料設計上極めて重要である¹⁷⁾。同様な分子内および分子間水素結合の形成は、ポリメタクリル酸固体についても CP/MAS ^{13}C NMR 法により観測されている¹⁸⁾。

④ ガラス状態における局所運動：耐衝撃性や気体透過性のようなガラス状態の物性が、 $^{13}\text{C}T_1\rho$ と明瞭な対応関係をもつことはよく知られている。このこと

図3 ポリエチレンのゲル乾燥フィルム (a) およびその熱処理物 (b) の DD/MAS ^{13}C NMR スペクトル
点線は各成分の合成曲線

図4 ポリカーボネートの欠陥拡散モデル

は、 $T_{1\rho}$ を決定する $10^4 \sim 10^5$ Hz の局所運動がこれらの物性に関係していることを示すが、その運動の実体はまだほとんど明らかにされていない。Jones¹⁹⁾ はポリカーボネートの ^{13}C NMR および ^2H NMR などの解析に基づいて、図4に示すような *trans-cis* 遷移に基づく欠陥拡散モデルを提出し、ベンゼン環の 180° フリップはこの拡散と同時に起こるとした。Schaefer ら²⁰⁾ は CH 双極子スペクトルの解析から Jones モデルを支持するとともに、ビスフェノール A を構成成分とするフェノキシ樹脂でも 15° 以内の低振幅の主鎖の制限回転が確認されたことから、ビスフェノール残基のベンゼン環の 180° フリップは低振幅の主鎖の制限回転により制御されていると結論した。一方、植田ら²¹⁾ は高気体透過性をもつポリアセチレン誘導体の ^{13}C および ^{29}Si NMR 解析を行い、トリメチルシリル側鎖の高い運動性のため、これに直結した主鎖炭素がかなり運動していることを示した。このような側鎖および主鎖の運動性がこの膜の透過性能とどのように関係しているかについては今後の問題である。

⑤ 高分子ブレンドの混合状態：Schaefer ら²²⁾ はブレンド試料中の A および B ポリマーの ^1H $T_{1\rho}$ 緩和を CP/MAS ^{13}C NMR により測定し、両ポリマーの $T_{1\rho}$ の値あるいはその減衰曲線の形状から両ポリマー間の ^1H スピンの交換の程度、したがって約 $10\text{ \AA}$ 以内の両ポリマーの混合状態を解析する方法を提出した。この方法は種々のブレンド系に応用可能で、最近ではポリエチレンオキシド/アイソタクチックポリメタクリル酸メチル²³⁾ およびポリベンツイミダゾール/ポリイミド系²⁴⁾ の分子状混合の証明に利用されている。なお、後者のブレンド系ではフタルイミドのカルボニル炭素の共鳴線がブレンドすることによりかなり形状変化することから、このカルボニル基とイミダゾールアミンとの間に水素結合が形成されると考えられる。

^1H CRAMPS 法や ^1H 二次元 NMR によってもブレンド状態をかなり詳細に解析できる。例えば、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテルをトルエン溶液から製膜した試料には、両者の $1:1$ の分子状混合相とともに、両ホモポリマーの単独相がそれぞれ 14%, 30% 存在することが明らかにされた²⁵⁾。

5. おわりに

紙面の関係上、ナイロン-ガラス充てん剤系²⁶⁾ などの複合材料の研究結果は紹介できなかった。ここで紹介した例や本年の *ACS Polym. Prepr.* (No. 1) の各論文でもわかるように、固体 NMR の研究対象がモデル系から実際の高分子材料へと著しく広がっている。今後のますますの発展を期待したい。

文 献

- 1) J. Schaefer, E.O. Stejskal: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 103 (1976)
- 2) S.F. Dec et al.: *J. Magn. Reson.*, **82**, 454 (1989)
- 3) K.T. Mueller et al.: *J. Magn. Reson.*, **86**, 470 (1990)
- 4) 堀井文敬：入門高分子測定法，高分子学会編，共立出版，1990，第7章
- 5) A. Samoson et al.: *Mol. Phys.*, **65**, 1013 (1988)
- 6) G.R. Hatfield et al.: *Macromolecules*, **20**, 608 (1987)
- 7) S. Kaplan et al.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1819 (1983)
- 8) P.F. Barron: *Polym. Bull.*, **14**, 339 (1985)
- 9) Q. Zhu et al.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2741 (1990)
- 10) M. Nakagawa et al.: *Polymer*, **31**, 323 (1990)
- 11) S. Saito et al.: *Macromolecules*, **23**, 3256 (1990)
- 12) A. Hirai et al.: *Macromolecules*, **23**, 2913 (1990)
- 13) 朱清仁ら：レオロジー学会誌，**17**, 35 (1989)
- 14) R. Kitamaru et al.: *Macromolecules*, **19**, 636 (1986)
- 15) T. Terao et al.: *Macromolecules*, **16**, 1535 (1983)
- 16) F. Horii et al.: *Polym. Prepr. Japan*, **37**, 2606 (1988)
- 17) S. Hu et al.: *Polym. Prepr. Japan*, **39**, 1098 (1990)
- 18) M. Asada et al.: *Polym. Prepr. Japan*, **39**, 1050 (1990)
- 19) A.A. Jones: *Macromolecules*, **18**, 902 (1985)
- 20) M.D. Poliks et al.: *Macromolecules*, **23**, 2678 (1990)
- 21) T. Ueda et al.: *Polym. Prepr. Japan*, **39**, 1056 (1990)
- 22) E.O. Stejskal et al.: *Macromolecules*, **14**, 275 (1981)
- 23) C. Marco et al.: *Macromolecules*, **23**, 2183 (1990)
- 24) J. Grobelny et al.: *Macromolecules*, **23**, 2139 (1990)
- 25) P. Caravatti et al.: *Macromolecules*, **19**, 1889 (1986)
- 26) T.L. Weeding et al.: *Macromolecules*, **22**, 706 (1989)