

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24750026

研究課題名(和文) スペクトル解析を容易にする常磁性物質の固体重水素NMR法の開発

研究課題名(英文) Development of deuterium NMR spectroscopy of paramagnetic solids for simplification of spectral analysis

研究代表者

飯島 隆広 (Takahiro, Iijima)

山形大学・基盤教育院・准教授

研究者番号：20402761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：重水素核の固体NMRは、試料中の分子の静的構造のみならず、秒～ナノ秒程度のタイムスケールの分子運動を調べることのできる極めて有力な分光法である。しかし対象物質が常磁性化合物である場合、スペクトルの解析が困難、または不可能になるという問題があった。本研究では、常磁性化合物において、常磁性の影響を除去したスペクトルを取得するための新規な測定法を開発した。これにより、常磁性固体においても重水素核NMRから分子の静的・動的構造を容易に解析することが可能になった。

研究成果の概要(英文)：Deuterium solid state NMR spectroscopy is an indispensable tool for investigating not only the static molecular structure but also dynamics with a time scale from nanoseconds to seconds. For paramagnetic solids, however, the analysis of measured NMR spectra may be difficult or impossible owing to a paramagnetic shift interaction. In the present work, we developed novel deuterium NMR methods to remove the paramagnetic effect from the spectrum, which enables us to obtain information about molecular structure and motions easily.

研究分野：物理化学

キーワード：核磁気共鳴 固体 常磁性 重水素

1. 研究開始当初の背景

固体NMRは物質分子の局所的な構造を非破壊で解析できる分光法であり、登場して約45年が経過した現在もまだ新たな測定方法の開発が続々と行われている。固体NMRの中でも重水素核 (^2H , $I=1$) のNMRは、分子の静的構造だけでなく、秒~ナノ秒程度のタイムスケールの分子運動を調べられる貴重な手法である。重水素NMR法は測定対象が反磁性か常磁性であるかにより大別でき、これまでの研究の大部分はポリマーやゼオライト等を対象とする前者である。後者は配位高分子等の興味ある系があるにもかかわらず、それらを対象にした重水素NMRの研究例はほとんどない。我々は常磁性化合物の静的・動的構造を重水素NMRで解析するための一連の手法の開発を目指し研究を推進している。

さて、常磁性体の重水素NMRでは、核スピン相互作用として核四極相互作用に加え、核と対電子の電子スピンの磁氣的相互作用(常磁性シフト相互作用)が大きく寄与する。そのため常磁性体のNMRには反磁性体で用いる測定法や解析法が通用しない。これまでに常磁性体の重水素NMR法はいくつか開発されており、それらは(i)NMRスペクトル取得に関する基礎的な方法、(ii)常磁性シフトを正確に見積もる方法、に分類できる。(i)は常磁性シフトの存在を考慮し、スペクトルを歪みなく或いは高感度で得る方法である。(ii)は常磁性シフトを二次元分離する測定法や詳細に数値解析する方法である。これらの方法により、常磁性体の重水素NMRは原則的に可能となる。しかしながら、実際にはそれを構造解析に応用した研究は極めて少ない。その原因は以下であると考えられる。つまり、常磁性の場合はスペクトルの解析には対電子に関する様々な知見(空間的位置、スピン状態、 g -テンソルの成分)が必要なので、反磁性の場合に比べ解析が格段に難しくなることである。

2. 研究の目的

本研究では従来とは異なる立場、特に上記(ii)とは逆の立場をとり、(iii)常磁性シフトを除去する方法、を開発する。即ち、重水素NMRにおいて真に取得したい核四極相互作用だけを残し、容易にスペクトル、そして分子構造を解析することを目指した。

3. 研究の方法

本研究においては、常磁性シフトの影響を除去し得るパルス・シーケンスの設計が必要である。そこで、まず、核スピンの密度行列の時間発展を理論計算し、所望のスペクトルが得られるようなパルス照射法を検討した。

次に、設計されたパルス・シーケンスが正しく動作するかを実験で確かめた。実験にあたっては、高強度ラジオ波パルスを照射可

能なプローブを作成し、NMR測定に供した。

得られたスペクトルを数値シミュレーションすることにより、相互作用パラメータや固体サンプル中の分子運動の速度定数(または相関時間)が十分な精度で求められるかを検証した。

4. 研究成果

図1に、常磁性化合物の ^2H NMRで通常の一次元スペクトルを測定するためのパルス・シーケンス(PIQE)と、本研究で設計したパルス・シーケンス(APIQE, APIQE2)を示す。PIQE法は四極子エコー法($90^\circ - \tau -$

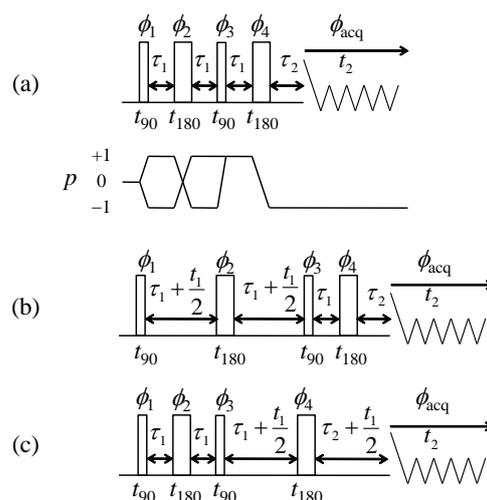


図1: 本研究で用いられたパルス・シーケンス。(a) PIQE, (b) APIQE, (c) APIQE2. (a)には期待されるコヒーレンス移動経路も示した。

$90^\circ - \tau - \text{acq}$)の τ の midpoint に 180° パルスを挿入したものであり、これによりコヒーレンス (p) の符号を反転させ、常磁性シフトの影響を補償する。簡単のため、以下の理論計算では無限大強度のパルスを仮定し、インコヒーレントな過程を無視する。 90° パルス照射直後の密度行列 $\rho_0 = -I_y = -i(T_{1,1} + T_{1,-1})$ は、2つの経路 $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ と $0 \rightarrow -1 \rightarrow +1 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ を経て、PIQEのエコー $\rho(t_2=0) = -iT_{1,-1}$ を生ずる。信号観測時の磁化の時間発展は、核四極相互作用および常磁性シフトの角周波数をそれぞれ ω_q , ω_b とすると $\rho(t_2) = (-iT_{1,-1} \cos \omega_q t_2 + 2^{1/2} T_{2,-1} \sin \omega_q t_2) \times \exp[i\omega_b t_2]$

となる。このことは、スペクトルが非対称の線形になることを示している。

我々の目的は ρ が ω_q だけの時間発展となるシーケンスの設計である。そのためには (i) 四極子エコーのパルス間隔が非対称になるように 90° パルスを配置すること、および (ii) 各パルス間隔の midpoint に 180° パルスを配置すること、が必要である。これを満たすのが APIQE および APIQE2 である。観測時の密

度行列は APIQE および APIQE2 でそれぞれ次のように計算される。

$$\rho(t_1, t_2) = -iT_{1,-1}\cos(\omega_q t_1 - \omega_q t_2) \times \exp[i\omega_p t_2] \text{ for APIQE,}$$

$$\rho(t_1, t_2) = -iT_{1,-1}\cos(\omega_q t_1 + \omega_q t_2) \times \exp[i\omega_p t_2] \text{ for APIQE2.}$$

余弦の中の $\omega_q t_1 \pm \omega_p t_2$ の干渉を回避するには両者を重ね合わせればよい。

$$\rho^+(t_1, t_2) = -i2T_{1,-1}\cos(\omega_q t_1)\cos(\omega_q t_2) \times \exp[i\omega_p t_2].$$

二次元スペクトルの各軸への投影は、これらいずれの場合においても同じであり、直接 (F_2) 軸には四極子と常磁性が、間接 (F_1) 軸には四極子のみが寄与する。従って、二次元スペクトルの F_1 軸への投影により目的が達せられる。

これを実証するための NMR 測定を行った。核四極相互作用は数百 kHz 程度の大きさを持つため、プローブのサンプル・コイルは 1 mm ϕ とし、強いラジオ波の照射を可能とした。

図 2 にモデル化合物の $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ を用いて ^2H NMR 測定を行った結果を示す。

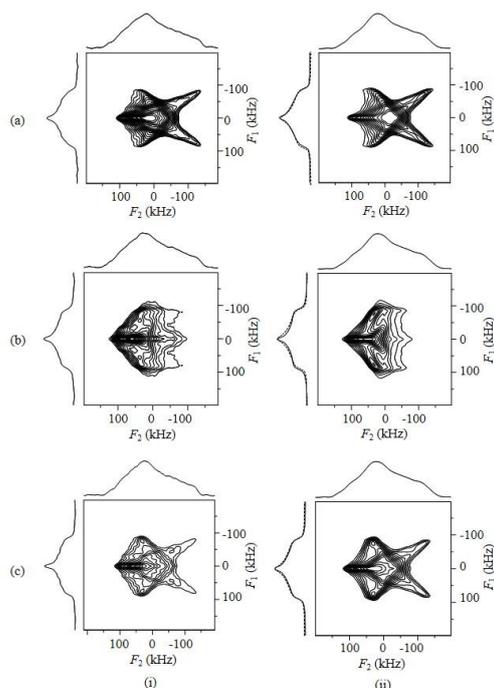


図 2: 常磁性 $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ における ^2H NMR スペクトル. (a), (b), (c)はそれぞれ APIQE, APIQE2, その和のスペクトルを表す. (i), (ii)はそれぞれ実測, シミュレーションのスペクトルを示す. (ii)の破線は常磁性の効果を考慮せずにシミュレーションした理論スペクトルを表す.

上記の理論計算から予想される通り、APIQE, APIQE2, およびその和のいずれの場合にも、 F_1 軸へのスペクトルの投影は同じであり、四極子のみによる線形となった。また F_2 軸への

投影はいずれも四極子と常磁性の両方の寄与による非対称なスペクトルとなった。二次元スペクトルは、四極子と常磁性の寄与を考慮することによりシミュレーションすることができた。常磁性シフトについては、X 線で得られた構造データおよび磁化率測定で得られた g テンソルの値を用いて共鳴核の周りの 11^3 個の単位格子中の常磁性イオンからの寄与を計算した。また、水分子の速い 180° フリップ運動を仮定した。その結果、重水素の四極子パラメータとして (C_Q, η_Q) = (240 \pm 10 kHz, 0.05 \pm 0.05)が見積もられた。

F_1 軸への投影は、常磁性シフトの効果を考慮することなしに線形をシミュレーションすることができた。図 2(ii)から分かるように、常磁性の効果の有無で線形の違いはほぼない。従って、本法により、常磁性化合物のスペクトルを反磁性化合物のスペクトルと同様に容易に解析することが可能となることが分かった。

次に、スペクトルの温度依存性を測定した。図 3 は $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ における 308 - 390

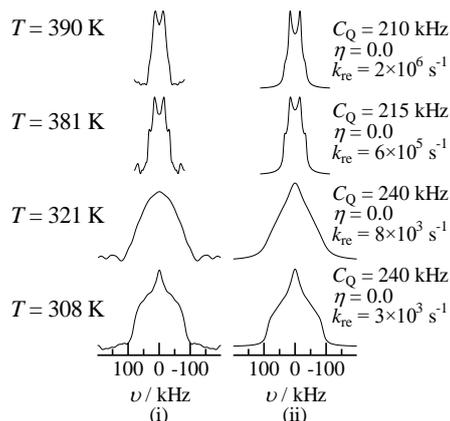


図 3: 常磁性 $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ における ^2H NMR スペクトルの温度依存性. (i)は実測 APIQE スペクトルの F_1 軸への射影を, (ii)は常磁性シフトを考慮せずに計算したシミュレーション・スペクトルを表す. シミュレーションに用いた四極子パラメータと $[\text{Co}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の速度定数を(ii)の右に記す.

K の ^2H APIQE NMR スペクトルの温度変化である。この温度領域ではスペクトルの線形は $[\text{Co}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの C_3 軸周りの再配向運動によって変化する。水分子の運動は十分に速い ($k_{\text{flip}} = 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) とし、 $[\text{Co}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の速度定数 k_{re} をパラメータとしてシミュレーションを行った。その結果が図 3(ii)である。分子運動がある場合、スペクトルの信号強度は弱まるため多少のずれは出るが、常磁性シフトの効果を考慮せ

ず実測スペクトルをシミュレーションすることができた。図4にシミュレーションの結果見積もられた k_{re} のアレニウス・プロ

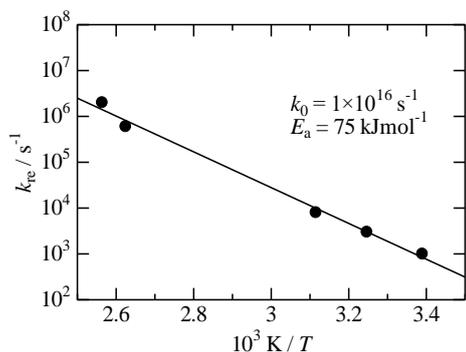


図4: $[Co(D_2O)_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の速度定数 k_{re} の温度依存性。

ットを示す。フィッティングから $[Co(D_2O)_6]^{2+}$ イオンの再配向運動の活性化エネルギーは 75 kJ mol^{-1} と見積もられた。これはこれまでに別な方法で得られた値と良い一致を示した。

本研究ではさらに、マジック角回転を利用する方法も開発した。試料を静磁場に対しマジック角 (54.74°) で回転させるとともに、その回転に同期した 180° パルス照射することにより、常磁性シフトの影響を除去した (PIRE 法)。

図5に、重水素化した Nd の酢酸塩 $Nd(OAc)_3$ の 2H PIRE NMR スペクトルを、参照サンプルである反磁性 $Zn(OAc)_2$ の結果と併せて示す。 $Zn(OAc)_2$ は反磁性化合物であるため、 F_1 軸と F_2 軸の投影スペクトルの線形はほ

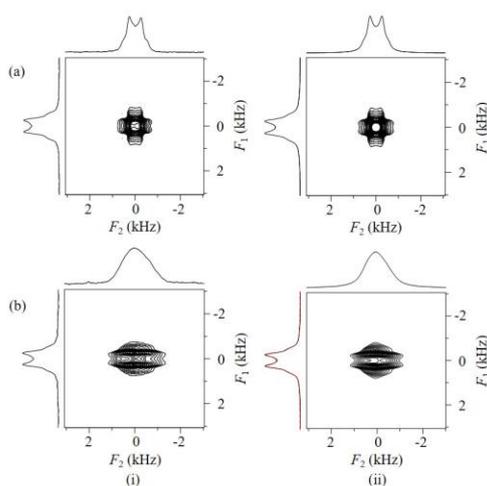


図5: (a)反磁性 $Zn(OAc)_2$ と (b)常磁性 $Nd(OAc)_3$ の 2H PIRE NMR スペクトル。(i), (ii)はそれぞれ実測およびシミュレーションのスペクトルを表す。

とんど同じである。一方、 $Nd(OAc)_3$ では、常磁性シフトの影響により F_2 軸への投影はブロードな線形になってしまっている。間接次元において常磁性の効果除去することにより、 F_1 軸への投影で四極子のみによる線形を得ることができた。

二次元スペクトルは核四極相互作用と常磁性シフトの両方を考慮することによりシミュレーションされるが、 F_1 軸への投影は、APIQE 法の場合と同様、核四極相互作用のみの考慮で線形の解析が可能であった。

図6に APIQE 法および PIRE 法で測定した $Nd(OAc)_3$ の 2H NMR スペクトルを示す。PIRE

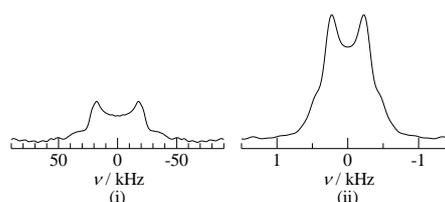


図6: 常磁性 $Nd(OAc)_3$ における純四極子スペクトルの比較。(i) APIQE, (ii) PIRE。

法では相互作用をスケールしているため、信号強度は PIRE 法の方が APIQE 法に比べて3倍以上強かった。PIRE 法はマジック角回転を利用するため、温度可変の測定は APIQE 法の方が有利である。しかし、PIRE 法は市販のプロブで測定を行うことも可能であるため、測定温度範囲が許せば PIRE 法は常磁性化合物の 2H NMR 測定の有力な選択肢となる。

本申請課題の研究期間中にアメリカのグループから類似の測定手法が発表された。しかし、その方法は我々の APIQE 法に比べて原理的に半分の信号強度しか出すことができない。少なくとも測定感度の点では、我々の手法が優位にある。今後は本手法を興味ある常磁性化合物の構造解析に適用していきたい。また、さらなる関連手法の開発も予定している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計3件)

- ① [Takahiro Iijima, Toshihiro Yamase, Katsuyuki Nishimura](#), "Molecular and electron-spin structures of a ring-shaped polyoxovanadate(IV, V) studied by ^{11}B and ^{23}Na solid-state NMR spectroscopy and DFT calculations", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 76-77, 15-23 (2016). DOI: 10.1016/j.ssnmr.2016.03.004, 査読有。
- ② [Takahiro Iijima, Tadashi Shimizu, Katsuyuki Nishimura](#), " 2H NMR pure-quadrupolar spectra for

paramagnetic solids”, J. Magn. Reson. 251, 57-64 (2015). DOI: 10.1016/j.jmr.2014.11.007, 査読有.

- ③ Takahiro Iijima, Toshihiro Yamase, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Katsuyuki Nishimura, “Electron localization of polyoxomolybdates with ϵ -Keggin structure studied by solid-state ^{95}Mo NMR and DFT calculation”, J. Phys. Chem. A 118, 2431-2441 (2014). DOI: 10.1021/jp409969g, 査読有.

[学会発表] (計7件)

- ① 飯島隆広, ”常磁性固体の ^2H NMR を容易に解析するために”, 第17回固体NMR技術交流会/文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 NIMS 微細構造解析プラットフォーム 2015年度第2回地域セミナー (招待講演), 2016年3月16日, 日本電子株式会社東京事務所 (東京都千代田区).
- ② 飯島隆広, ”ポリ酸の固体 NMR—分子および d^1 電子の構造解析—”, 金沢大学特別講演会 (招待講演), 2016年1月14日, 金沢大学 (石川県金沢市).
- ③ Takahiro Iijima, Tadashi Shimizu, Katsuyuki Nishimura, “ ^2H NMR pure-quadrupole spectra of paramagnetic solids”, 19th International Society of Magnetic Resonance Conference (国際学会), 2015年8月16日~2015年8月21日, Shanghai (China).
- ④ 飯島隆広, 山瀬利博, 西村勝之, ”固体 NMR 及び量子化学計算によるリング状ポリ酸の分子及び電子スピンの構造解析”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日~2015年3月29日, 日本大学 (千葉県船橋市).
- ⑤ 飯島隆広, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水 禎, 西村勝之, ”固体 ^{95}Mo NMR と DFT 計算による ϵ -Keggin ポリ酸の電子局在性の研究”, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日~2014年3月30日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市).
- ⑥ 飯島隆広, ”常磁性固体の四極子核 NMR”, 高分子学会 13-2NMR 研究会 (招待講演), 2013年12月13日, 東京海洋大学 (東京都港区).
- ⑦ 飯島隆広, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水 禎, 西村勝之, ”常磁性ポリ酸の固体 ^{95}Mo

NMR”, 第52回 NMR 討論会, 2012年11月8日~2012年11月10日, ウィンク愛知 (愛知県名古屋市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯島隆広 (IIJIMA, Takahiro)
山形大学・基盤教育院・准教授
研究者番号: 20402761