

# 四極子核に対する高分解能固体 NMR の高感度化 —STMAS 用新規プローブ開発と微量元素の化学構造解析の実現—

(<sup>1</sup>新日鐵 (株)・先端研、<sup>2</sup>日本電子 (株)、<sup>3</sup>新日鐵 (株)・EPC)  
○高橋 貴文<sup>1</sup>、金橋 康二<sup>1</sup>、下池田 勇一<sup>2</sup>、根本 貴宏<sup>2</sup>、齋藤 公児<sup>3</sup>

**Increasing sensitivity of high-resolution solid state NMR for quadrupolar nuclei  
-Development of a novel STMAS probe and achievement of chemical structure analysis of trace elements-**  
(<sup>1</sup>Advanced Technology Research Lab., Nippon Steel Corporation, <sup>2</sup>JEOL Ltd., <sup>3</sup>EPC, Nippon Steel Corporation)  
Takafumi Takahashi<sup>1</sup>, Koji Kanehashi<sup>1</sup>, Yuichi Shimoikeda<sup>2</sup>, Takahiro Nemoto<sup>2</sup>, Koji Saito<sup>3</sup>

Structural analysis of trace elements with half-integer quadrupolar spins has been achieved by STMAS (Satellite-transition magic-angle-spinning). First, we have developed a novel narrow-bore probe for STMAS that is capable of the precise magic-angle setting ( $< 0.002^\circ$ ) and the long-term stable spinning. To evaluate usability of STMAS, practical comparison between STMAS and MQMAS in sensitivity and resolution has been examined. Strong r. f. field is desirable to obtain higher sensitivity in both STMAS and MQMAS. The degree of sensitivity enhancement in STMAS depends on crystallinity of the samples. Resolution of STMAS spectra is affected by the magnitude of quadrupolar interaction. Consequently, we have demonstrated effectiveness of STMAS to structural analysis of the trace element, boron in coal fly ash, by first observation of high-resolution  $^{11}\text{B}$  NMR spectra which have not been obtained by MQMAS.

## 【緒言】

半整数スピンの四極子核に対する高分解能固体 NMR は、MQMAS の開発によって飛躍的に進歩した。しかしながら、多量子遷移を利用する MQMAS は感度に乏しいため、測定の長期化が避けられず、現在までのところ、その適用範囲も一部の核種に限られている。一方、エネルギーおよび環境の分野においては、近年の土壌・水質汚染物質に対する規制強化等を背景として、環境負荷物質となる四極子核を中心とした微量元素の化学存在状態が注目され始めており、より高感度に 2 次の核四極子相互作用を平均化できる手法が求められている。従来、パルスシーケンスの操作による MQMAS 高感度化への試みは、多くのグループによってなされているが、パルス調整が煩雑であると同時に、最大 1.5~2 倍程度の感度向上効果しか得られず、一般的な手法とは成り得ていない。そこで、我々は、多量子遷移の利用自体を抜本的に見直し、単量子のサテライト遷移を利用する Satellite transition MAS (STMAS) [1]に着目した。STMAS は飛躍的な感度向上効果が期待できるものの、厳密なマジック角の調整とその長期保持、さらに安定した回転周波数が必要とされるため、プローブに対する制約が MQMAS より格段に大きい。また、これまでの理論的研究[2]によって、STMAS による感度向上効果は MQMAS の 3~5 倍とされているが、その実験的検証は未だに不足しており、実用材料系へ STMAS を展開した例もほとんどない。そこで、今回、新たにナローボア型 STMAS 用プローブを開発するとともに、実用無機材料を用いて STMAS と MQMAS の感度および分解能を比較し、STMAS の有効性を定量的に明らかにした。さらに、実用材料中の微量元素として、石炭灰中の微量ボロン(B)に着目し、 $^{11}\text{B}$  高分解能 NMR スペクトルの取得を試みた。その結果、 $^{11}\text{B}$  MQMAS では感度不足のため達成しえなかったが、 $^{11}\text{B}$  STMAS により、初めて良好なスペクトルが観測され、石炭灰中 B の詳細な化学構造を特定することに成功したので報告する。

*Key words:* STMAS、四極子核、微量元素、高感度化

著者: たかはし たかふみ、かねはし こうじ、しもいけだ ゆういち、ねもと たかひろ、さいとう こうじ

## 【実験】

NMR スペクトル測定は、JEOL ECA-700(16.4T)、自作の 3.2mm 用 STMAS プローブを用いて行った。測定中の回転周波数は、MAS コントローラーによって  $20 \pm 0.003$  kHz に制御した。STMAS スペクトル測定では、試料管の底部に少量の硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、中心部に測定用試料をつめることで、 $^{23}\text{Na}$  STMAS スペクトルにより正確にマジック角 ( $54.736 \pm 0.002^\circ$ ) を調整した後、角度のずれの原因となるプローブの脱着作業を挿まらずに、実サンプル測定に移行できるようにした。

### ① 実用無機材料を用いた STMAS と MQMAS の感度および分解能比較

四極子相互作用の大きさおよび結晶性の異なる実用無機材料として、カオリン ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )、ガラス( $43.1\text{CaO}-12.5\text{Al}_2\text{O}_3-44.4\text{SiO}_2$ )を準備し、これらを用いて  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ) STMAS と MQMAS の感度および分解能を比較した。STMAS プローブの  $^{27}\text{Al}$  に対する最大 r.f.強度は、 $\text{AlCl}_3$  水溶液に対して 96 kHz である。STMAS では、パルスシーケンスとして double-quantum filter(DQF)、double quantum (DQ)、DQF-soft pulse added mixing(DQF-SPAM)を用い、MQMAS では、3Q-z-filter(3Qz)、5Q-z-filter(5Qz) および 3Q-SPAM を用いた(Fig. 1)。

### ② 石炭灰の $^{11}\text{B}$ MAS、STMAS および 3QMAS スペクトル測定

B 濃度がおおよそ 500 ppm である 2 種類の石炭灰試料を入手し、それぞれ  $\alpha$  灰、 $\beta$  灰とラベルした。 $^{11}\text{B}$  MAS スペクトル測定は、 $18^\circ$  パルス ( $0.63 \mu\text{s}$ ) にて行い、 $^{11}\text{B}$  STMAS および 3QMAS スペクトル測定には、DQF-SPAM(Fig. 1c)、3Q-SPAM(Fig. 1f)シーケンスをそれぞれ用いた。パルス条件は、DQF-SPAM シーケンスに対し  $\text{HP1}=1.4 \mu\text{s}$ ,  $\text{HP2}=1.2 \mu\text{s}$ ,  $\text{SP1}=20 \mu\text{s}$ ,  $\text{SP2}=10 \mu\text{s}$  とし、3Q-SPAM シーケンスに対し  $\text{HP1}=3.8 \mu\text{s}$ ,  $\text{HP2}=1 \mu\text{s}$ ,  $\text{SP1}=10 \mu\text{s}$  とした。また、r.f.強度は、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  水溶液に対して、ハードパルス(HP)を 147 kHz, ソフトパルス(SP)を 10.3 kHz とした。

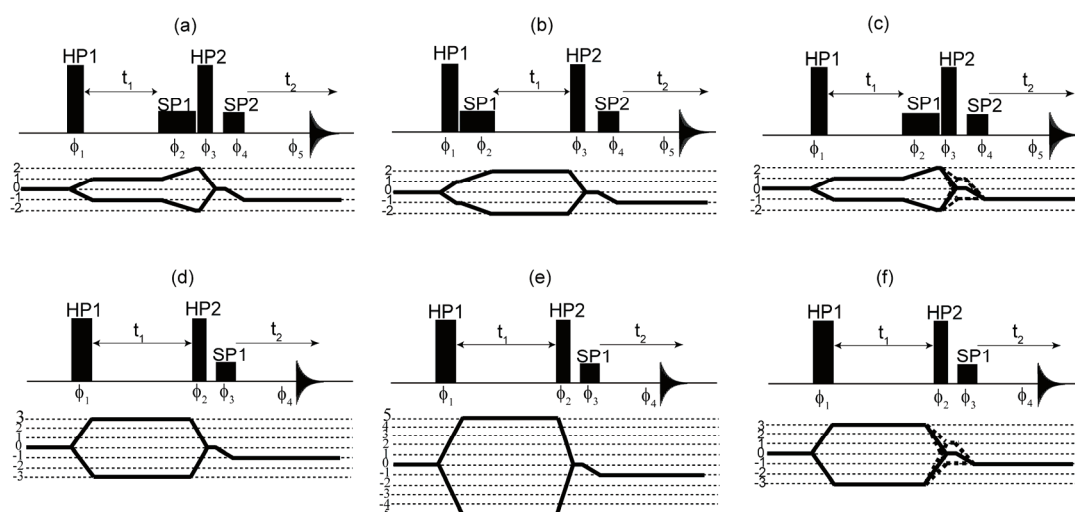


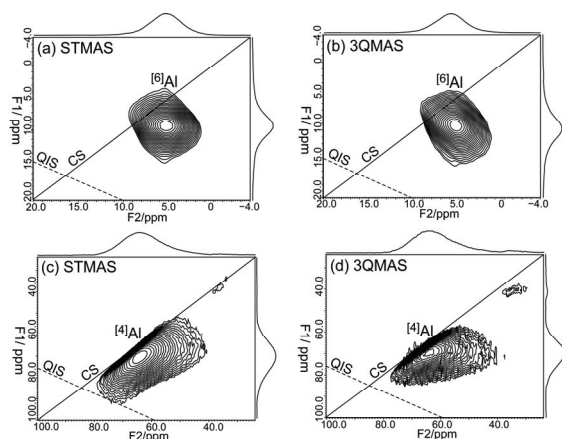
Fig. 1. Pulse sequences used for the STMAS (a)-(c) and MQMAS (d)-(f). (a)DQF, (b)DQ, (c)DQF-SPAM, (d)3Qz, (e)5Qz, and (f)3Q-SPAM. Phase cycles,  $\phi$ , are described in a literature [3].

## 【結果および考察】

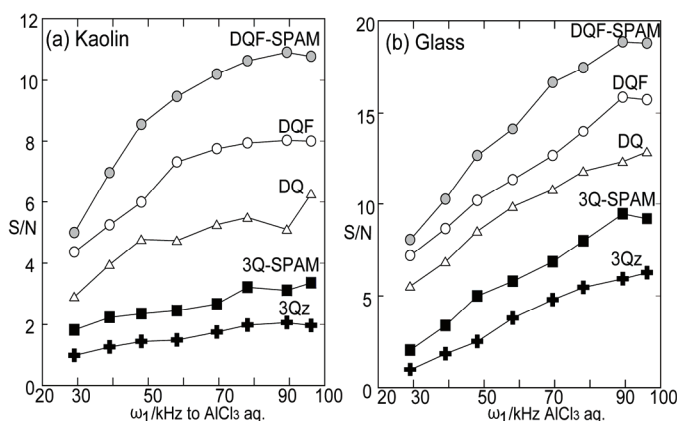
### 1. STMAS と MQMAS の感度および分解能比較

カオリンおよびガラスの代表的な  $^{27}\text{Al}$  STMAS および 3QMAS スペクトルを Fig. 2 に示す。カオリンの 6 配位構造 ( $^{6}\text{Al}$ ) とガラスの 4 配位構造 ( $^{4}\text{Al}$ ) について、STMAS および MQMAS スペクトルより等方化学シフト( $\delta_{\text{iso}}$ )および四極子結合定数( $C_Q$ )をそれぞれ評価した。その結果、MQMAS と STMAS とで良く一致した値が得られ、これらの平均値としてカオリンの  $^{6}\text{Al}$  は、 $\delta_{\text{iso}}=8.9 \pm 0.3$  ppm,  $C_Q=3.5 \pm 0.4$  MHz、ガラスの  $^{4}\text{Al}$  は、 $\delta_{\text{iso}}=71.5 \pm 0.5$  ppm,  $C_Q=6.8 \pm 0.6$  MHz と見積もられた。

次に、感度の比較を行うため、F2 軸への投影スペクトルより S/N 比を算出した。各パルスシーケンスで得られる S/N の r.f.強度依存性を Fig. 2 に示す。STMAS および MQMAS において良い S/N を得るには、できる限り強い r.f.磁場が必要であることが分かる。ただし、r.f.強度の増加に伴う S/N の増大効果も、90 kHz 以上になると弱まってくる。また、ガラスに対して STMAS が示す感度向上効果は、カオリンに対するものより小さい。例えば、最大 r.f.強度において、カオリンでは、3Qz に比べ最大 4.5 倍の感度向上効果が得られるのに対し、ガラスでは、最大 3 倍の効果しか得られない。こうした感度向上効果の違いは、四極子相互作用の大きさの違いより、むしろ試料の結晶性に起因すると考えられる。すなわち、ガラスのようなアモルファス試料では、サイドバンド形式のサテライト (ST) シグナルが、より結晶性の高いカオリンに比べ出現しにくいいため、観測される ST シグナルの強度が減少し、STMAS で得られる感度向上効果に減衰が生じると推定される。



**Fig. 2** Typical  $^{27}\text{Al}$  STMAS and 3QMAS spectra for a kaolin and a glass. STMAS spectra for the kaolin (a) and the glass (c) were obtained using DQF-pulse sequence, while 3QMAS spectra for the kaolin (b) and the glass (d) were obtained using 3Qz one.



**Fig. 3.** Dependence of S/N ratios on the r. f. field power for the kaolin (a) and the glass (b). Note that all S/N ratios were normalized by the lowest value obtained by the 3Qz pulse sequence.

さらに、各パルスシーケンスの分解能を評価するため、F1 軸への投影スペクトルより半値幅を算出した。半値幅の r.f.強度依存性は見出せなかったため、最大 r.f.強度で得られた値を各パルスシーケンスの半値幅とした。カオリン、ガラスそれぞれの測定で得られた半値幅と既報の homogeneous broadening factor [4] との比較を Table 1 に示す。比較を容易にするため、測定値、文献値ともに 3Qz の示す値で規格化してある。カオリンで得られる半値幅の傾向は、文献値とほぼ一致するのに対し、ガラスでは文献値と異なり、STMAS の半値幅が MQMAS より一貫して広いことが分かる。これは、ガラスの  $^{41}\text{Al}$  サイトの核四極子相互作用が大きいことを考えると、対称遷移に対しては影響を及ぼさない高次の相互作用 (3 次の核四極子相互作用、化学シフトの異方性と 2 次の核四極子相互作用との交差項) の影響により、STMAS スペクトルが広幅化したためと考えられる。

**Table 1** Comparison of resolution between STMAS and MQMAS based on estimation of full width at half maximum (FWHM) for spectra projected along the F1 axis.

	DQF-SPAM	DQF	DQ	3Q-SPAM	3Qz	5Qz
Kaolin <sup>*1</sup>	0.96	0.96	1.31	0.87	1.00	0.45
Glass <sup>*2</sup>	1.26	1.26	1.36	1.08	1.00	0.79
Ref. <sup>*3</sup>	1.00	1.00	1.77	1.00	1.00	0.24

<sup>\*1,2</sup>The FWHM of each pulse sequence is normalized by that of the z-filter 3QMAS sequence (3Qz).

<sup>\*3</sup>Homogeneous broadening factors reported by Trebosc *et al.* (2006) [4].

## 2. 石炭灰中微量ボロン (B) の化学構造解析

$\alpha$  灰および  $\beta$  灰の  $^{11}\text{B}$  MAS スペクトルより、両試料において主要な 3 配位型( $^{3}\text{B}$ )および若干の 4 配位型( $^{4}\text{B}$ ) の存在を確認した。今回、主要な化学種であった  $^{3}\text{B}$  の詳細な化学構造を明らかにするために、 $^{11}\text{B}$  高分解能 NMR スペクトルの取得を試みた。良好な S/N の STMAS および MQMAS スペクトルを得るため、前述の実験に基づき、①最大 r.f.強度を適用するとともに、②DQF-SPAM および 3Q-SPAM パルスシーケンスを用いた。その結果、 $^{11}\text{B}$  3QMAS では、感度不足により B の 2 次元ピークを観測できなかったが、STMAS では、 $\alpha$  灰に 1 種類の  $^{3}\text{B}$ 、 $\beta$  灰に化学シフトに分布を持つ  $^{3}\text{B}$  を観測することができた。また、 $\alpha$  灰に含まれる  $^{3}\text{B}$  サイトの  $\delta_{\text{iso}}$  および  $C_Q$  値より、この  $^{3}\text{B}$  はリング状の骨格を持つことが示唆された。そこで、さらに  $\alpha$  灰中  $^{3}\text{B}$  の詳細な帰属を行うため、幾つかの B 化合物の STMAS スペクトルを取得し、Fig. 4 (a)と重ね合わせた結果、 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  と  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  の中間的組成を持った状態で存在していることが明らかとなった。このような B の化学存在状態は、高感度元素マッピングの結果とも整合的であったことから、STMAS による高感度化が、実用材料中の微量元素の構造解析に対して非常に有効であることが実証された。

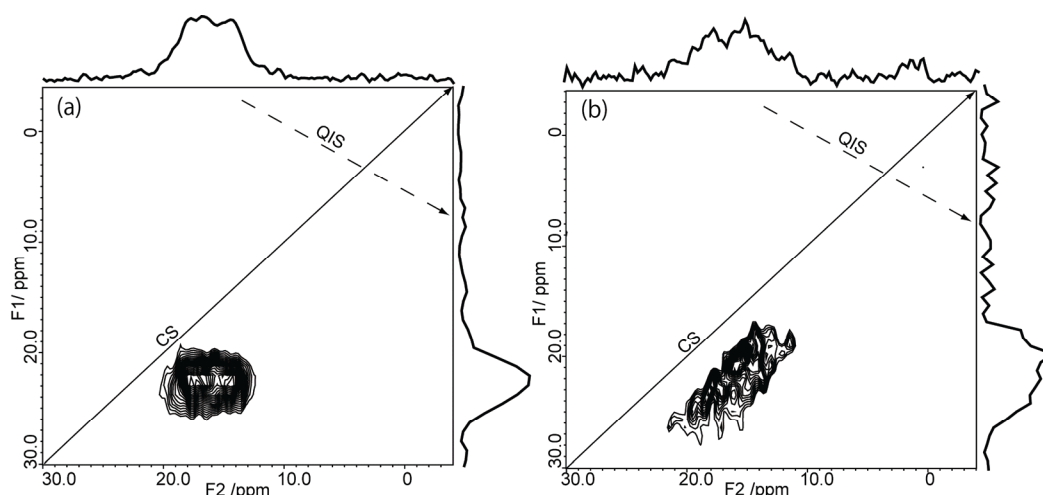


Fig. 4.  $^{11}\text{B}$  STMAS NMR spectra for  $\alpha$ -coal fly ash (a) and  $\beta$ -coal fly ash (b). (a): 16  $t_1$  increments of 50  $\mu\text{s}$ , 4800 transients, and recycle delay of 0.5 s, (b): 16  $t_1$  increments of 50  $\mu\text{s}$ , 18000 transients, and recycle delay of 1 s.

### 【結言】

1. 四極子核に対する高分解能固体 NMR の高感度化を達成するため、STMAS に着目し、STMAS 用新規プローブを開発した。さらに、その実際の効果を、実用材料を用いて定量的に明らかにした。STMAS の分解能は、試料によって 3QMAS よりわずかに低下することがあるものの、感度向上の恩恵は大きく、MQMAS では感度が不足し、測定対象とならないような材料系に対して極めて有効である。
2. 開発したプローブを用いて、 $^{11}\text{B}$  STMAS による石炭灰中 B の化学構造の特定に成功し、STMAS が微量元素の化学構造解析に有効な手法であることを実証した。この他にも、様々な実用材料中の微量元素や、低天然存在比の核種に対して、STMAS 適用範囲の拡大が期待できる。

### References

- [1] Z. Gan, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 3242
- [2] S.E. Ashbrook, S. Wimperis, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **45** (2004) 53
- [3] T. Takahashi, K. Kanehashi, Y. Shimoikeda, T. Nemoto, K. Saito, *J. Magn. Reson.* to be submitted
- [4] J. Trebosc, J.P. Amoureux, Z. Gan, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **31** (2007) 1