

## $^{29}\text{Si}$ NMR法による含ケイ素材料の構造解析

# Structural Analysis of Silicon Containing Materials by $^{29}\text{Si}$ NMR

宮嶋 達也\*・中村 有希\*\*・閔庚薰\*\*\*

Tatsuya Miyajima, Yuki Nakamura, and Kyon Hun Min

---

ケイ素はガラス、シリカゲル、セメント、シリコン材料など幅広い工業材料に使用される重要な元素である。 $^{29}\text{Si}$  NMR法はこれら材料の原子レベルの構造に関する情報を与える有用な手法の一つであるが、測定時間が非常に長いことがしばしば課題となる。本報では、シリコン、シリカゲルを例にして、 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルで得られる基本情報および感度向上に有用な手法を紹介する。

Silicon is an important element which is widely used in industrial materials such as glass, silica gel, cements and silicone.  $^{29}\text{Si}$  NMR is one of the useful methods to obtain atomic structural information about these materials, however, it is often taken up to be a considerably long measuring time as an issue to be solved. In this paper, we introduce the basic information obtained from  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra and useful method for sensitivity improvement, taking the silicone and silica gel as examples.

---

---

\*旭硝子株式会社 技術本部 先端技術研究所 主席 (tatsuya-miyajima@agc.com) Senior Researcher of Innovative Technology Research Center

\*\*旭硝子株式会社 技術本部 先端技術研究所 (yuki-nakamura@agc.com) Researcher of Innovative Technology Research Center

\*\*\*旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所 主幹 (kyonhun-min@agc.com) Principal Researcher of New Product R&D Center

## 1. 緒言

ケイ素は地殻中の存在度が酸素に次いで2番目に高く、多くの鉱物に含まれており、ガラス、陶磁器、セメント、シリコン材料など幅広い材料に使用される重要な元素である。ケイ素原子周囲の原子レベルの構造情報を得るのに、核磁気共鳴法（NMR法）は有用な手法の一つである。NMR法は、核スピンの励起エネルギーを測定する手法であり、ケイ素の場合は $^{29}\text{Si}$ 核を観測することで、局所構造に関する情報が得られる。NMR測定時における $^{29}\text{Si}$ 核の基本情報をTable 1に纏める。 $^{29}\text{Si}$ のスピンの数は1/2のためピークの線幅は狭く、化学シフトの帯域も500 ppm程度と広いが、詳細な構造解析が可能である。一方、天然存在比が比較的 low、緩和時間も長いので、測定に長時間を要することがしばしば課題となる。本報では、シリコン、シリカゲルを例にして、得られる基本情報および感度向上に有用な手法を紹介する。

Table 1 Properties of  $^{29}\text{Si}$  nuclei

Spin number	Natural Abundance (%)	Frequency (MHz)
-1/2	4.67	19.867

## 2. 溶液NMR法

溶液の $^{29}\text{Si}$  NMR法を用いて構造解析される代表例にシリコン、シランカップリング剤が挙げられる。 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMRなどにより、これら材料の有機基の情報が得られ、 $^{29}\text{Si}$  NMR法では基本構成単位、縮合度の情報が得られる。シリコンの基本構成単位をFig.1に示す。官能基数に応じて、M単位（一官能性）、D単位（二官能性）、T単位（三官能性）、Q単位（四官能性）に大別され、これらMDTQの違い、および置換基の違い（ $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , Phenylなど）によってケミカルシフトが異なる<sup>(1)</sup>。D単位とT単位から成るメチルシリコンの $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルをFig.2に示す。それぞれの基本構成単位に応じてケミカルシフトが大きく異なり、さらにそれぞれの基本構成単位の中でも縮合度によってケミカルシフトが異なる。本報では、Fig.2に示すように縮合度の違いを架橋酸素の数に応じてD0、D1、D2、T0、T1、T2、T3のように表記する。測定条件を適切に設定すれば、これらの存在比を定量的に議論可能である。すなわち、これらの値からシリコンの縮合度を推定でき、塗工性や貯蔵安定性などの情報が得られる。また、 $\text{Si-OCH}_3$ とそれが加水分解によって生じた $\text{Si-OH}$ の判別も可能であることが報告されている<sup>(2)</sup>。



Fig. 1 Unit structures of silicone

シリコンの構造解析時に注意すべき点としては、適切なパルス繰り返し待ち時間を設定することである。 $^{29}\text{Si}$ はHからの負の核オーバーハウザー効果（NOE）があり、パルス繰り返し待ち時間を適切に設定しないと定量性低下だけでなくピークが検出されなくなる場合もある。このため、定量性を確保するには、数十～数百秒の待ち時間を設定することになり、十分なS/N比を確保するには長時間の積算を要する。積算効率を向上させる手段としては、緩和試薬の添加が効果的であり<sup>(3)(4)</sup>、利用例も多い。緩和試薬には常磁性の物質が用いられ、添加により試料の常磁性緩和が促進されるため、緩和時間が短縮し、定量性確保に必要なパルス繰り返し待ち時間が短くなる。また、負のNOE効果の寄与も低減される。T単位メチルシリコンに緩和試薬としてクロム（Ⅲ）アセチルアセトナート（ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ）を添加した時の縦緩和時間と $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 濃度の関係をFig.3に示す。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 濃度が高いほど、緩和時間は短縮され、積算効率は向上できる。Fig.4に添加する $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 濃度が異なる条件で測定したT単位メチルシリコンの $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルのT1単位領域を示す。ピーク形状に着目すると $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 濃度80mMではスペクトルが明らかにブロード化している。すなわち、緩和試薬は添加量が多いほど緩和時間の短縮は期待できるが、分解能は低下することになる。測定の目的に応じて、緩和試薬濃度を調整することが望ましい。過去の報告例においても、その添加量は10mM-100mM程度と様々である<sup>(5)(6)(7)(8)</sup>。

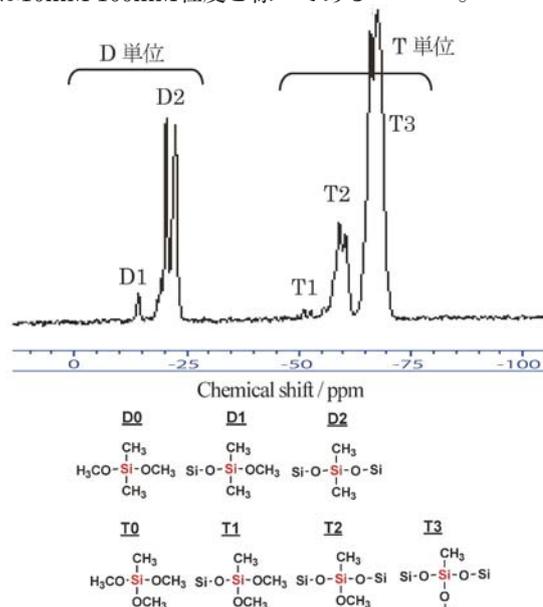


Fig. 2  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of DT silicone resin, and its unit structure

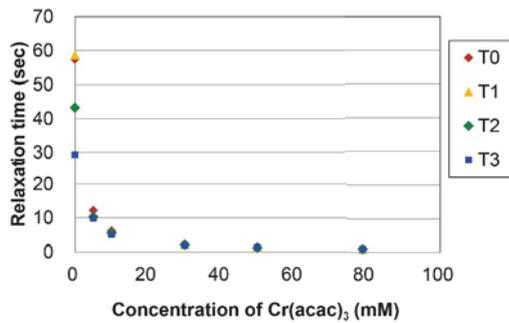


Fig. 3 Correlation between relaxation time and concentration of Cr(acac)<sub>3</sub>.

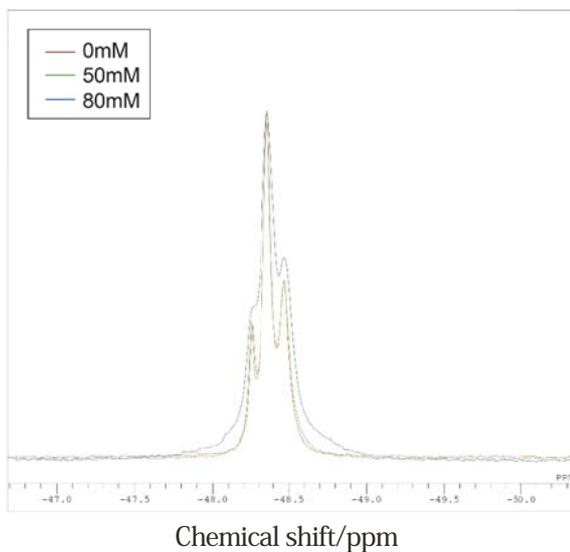


Fig. 4 <sup>29</sup>Si NMR spectra of methyl silicone collected by various concentrations of Cr(acac)<sub>3</sub>.

他方、シランカップリング剤のような反応性の材料や配位化合物などは、緩和試薬の添加に伴う系の変化が懸念される。このような場合は、定量性は損なわれるもの<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer) 法が有用である<sup>(6)</sup>。DEPT法は一般に炭素のシグナルがCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、CH、Cのいずれであるかを判別するのに利用されるが、ここではその名の通り、高感度化・測定時間の短縮を図るために利用する。DEPT法において、XH<sub>n</sub> (X: 元素、n: 0, 1, 2, 3) 基で最大感度を得る角度θ<sub>opt</sub> (フリップ角度) は下式で表わされる<sup>(9)</sup>。

$$\theta_{opt} = \sin^{-1} \left( \frac{1}{\sqrt{n}} \right)$$

本式より、最大感度を得る角度は、XHではθ<sub>opt</sub>=90°、XH<sub>2</sub>ではθ<sub>opt</sub>=45°、XH<sub>3</sub>ではθ<sub>opt</sub>=35°となる。参考のため、CH、CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>における<sup>1</sup>Hパルスのフリップ角に対する<sup>13</sup>Cピークの信号強度変化をFig.5に示す。<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT法では<sup>29</sup>Si近傍の<sup>1</sup>Hからの分極移動を利用することで、測定感度は理論上5倍程度 (<sup>1</sup>Hの核磁気回転比/<sup>29</sup>Siの核磁気回転比) 向上す

る。さらに、<sup>1</sup>Hの緩和時間を基準にパルス繰り返し時間を設定できるため、積算効率も大幅に改善される。なお、近傍に<sup>1</sup>Hが存在しない<sup>29</sup>Si核については、本手法の測定時間短縮・高感度化の効果は得られない。すなわち、<sup>29</sup>Si核近傍の<sup>1</sup>H数、状態によって感度増大幅が異なるため、定量性は確保されない。このため、<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT法は定性分析や同一試料の経時変化評価等、相対的な比較に有用である。

T単位メチルシリコンを用いて、通常のSingle Pulse法、緩和試薬添加法、<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT法を比較した結果をFig.6に纏める。Fig.6中において各スペクトルのS/N比は同程度である。本系では、緩和試薬添加に伴う系の変化は認められず、<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT法を用いてもピーク強度比は通常法と同等であることが判明した。それぞれの測定法の特徴を理解し、試料・目的に応じて適切な手法を活用することが望ましい。

補足であるが、Q単位の構造を詳細に評価する場合は、ガラス製試料管やプローブ由来のバックグラウンドが課題になる。試料管はケイ素を含まないPTFE製試料管や緩和時間が異常に長い石英製試料管の使用が有用であり、プローブは各NMR装置メーカーより供給されている<sup>29</sup>Siフリープローブの使用が有効である。また、Fig.6からわかるように、緩和試薬添加法や<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT法では、バックグラウンドが低減される。これらの手法は、試料由来のシグナルを効率的に検出する。

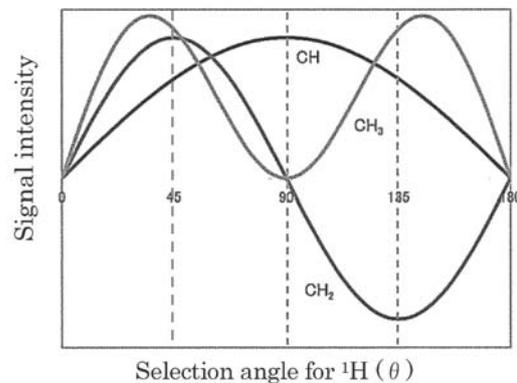


Fig. 5 Relationship between signal intensity and selection angle for <sup>1</sup>H

	Single pulse	Single pulse with relaxation reagent	<sup>29</sup> Si- <sup>1</sup> H DEPT
<sup>29</sup> Si NMR spectra			
Quantitative assay	○ quantitative determination	○ quantitative determination	△ semiquantitative determination
Measurement time	× several hours Number of scans: 128 pulse delayed time: 180 sec	△ ten minutes Number of scans: 120 pulse delayed time: 5 sec	○ ~ 1 min Number of scans: 6 pulse delayed time: 4 sec
Sampling	○ Neat is possible	△ Change in the system	○ Neat is possible

Fig. 6 Feature comparison of each method in <sup>29</sup>Si NMR measurement

### 3. 固体NMR法

固体の $^{29}\text{Si}$  NMR法を用いて構造解析される代表例にはシリケートガラス<sup>(10)</sup>、シリカ<sup>(11)</sup>、ゼオライト<sup>(12)</sup>、セメント水和物<sup>(13)</sup>が挙げられる。基本構成単位の組成比から、ガラスであれば非架橋酸素量を見積もることが可能であり、シリカであれば水酸基濃度を見積もることが可能である。このように固体 $^{29}\text{Si}$  NMR法の適用材料は幅広いが、溶液測定同様に課題になるのが緩和時間の長さである。材料にもよるが定量性を確保するには、パルス繰り返しの待ち時間を数百秒にしなければならないことがほとんどである。このため、溶液法の場合と同様に緩和試薬を活用して構造解析を行うことが多い。シリコン硬化物のように硬化前に有機溶液の試料は、前述した $\text{Cr}(\text{acac})_3$ のような有機錯体を溶媒に添加後、硬化させることが可能である<sup>(14)</sup>。他方、試料作製時に $1000^\circ\text{C}$ 以上の加熱処理がされる無機物の場合は、無機酸化物を添加することが多く、ガラスなどの場合は緩和試薬として酸化ガドリニウムを少量添加したガラス原料を融解し、試料を作製する例が多く報告されている<sup>(15)</sup>。緩和試薬の利用は、系の均質さが重要であるため、ラボレベルやモデル試料への適用が主であるが、本報では工業材料の多孔質シリカゲルに緩和試薬を活用した関らの例<sup>(16)</sup>を紹介する。

**Fig.8**に通常のMagic Angle Spinning (MAS) 法で測定した比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質シリカゲルの $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトルおよびピーク分離結果を示す。本スペクトルの取得には20時間を要しているが、S/N比は11である。S/N比が低いと、微量成分であるQ2は、その組成比に大きな実験誤差を含んでいる。本実験誤差を低減するには、スペクトルの積算効率向上が有効であるが、試料作製時に緩和試薬を添加することは困難である。そこで、多孔質シリカゲルの多孔体構造・比表面積の大きさに着目し、後処理による緩和試薬の適用を試みた。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ のアセトン溶液を調製し、本アセトン溶液とシリカゲルをバイアル中で混合し、超音波処理後、加熱乾固し、測定試料とした。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 添加量は、クロム元素換算で、シリカゲル総重量に対して1wt%とした。緩和試薬処理した試料の $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトルを**Fig.9**に示す。測定時間は2時間であり、S/N比は43である。**Fig.8**に比べ、**Fig.9**は測定時間が1/10と短い上に、S/N比も4倍高い。緩和試薬の効果が試料内部まで均一に作用しないことが懸念されたが、測定・解析誤差範囲内でQ2、Q3、Q4組成比は同等であった。

本技術を活用することで、シリカゲル表面水酸基密度の算出を試みた。比表面積が異なる試料の $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトルを取得し、Q2、Q3、Q4の3成分の存在を仮定して組成比を算出した。各成分比を比表面積に対してプロットしたものを**Fig.10**に示す。Q2、Q3、Q4の各成分の比率と比表面積の関係は、直

線で近似できる。各直線の傾き、y切片、相関係数を**Table 2**に纏める。この場合、各直線の傾きから表面水酸基密度を、y切片から内部水酸基密度を算出可能である。これによると、表面水酸基密度は $5.26\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ であり、内部水酸基密度は $1.86\text{ mmol}/\text{g}$ である。シリカゲルの表面水酸基量は耐アルカリ性や表面修飾処理を考える上で重要な知見である。シリカゲルの水酸基量評価にはIR法が良く用いられるが<sup>(17)</sup>、吸着水の影響や加熱等によって吸収線形が変化することから、絶対定量には課題が残る。本報で紹介した $^{29}\text{Si}$  NMRによるシリカゲルの構造解析は、材料の特性を理解・活用することで、高精度な表面水酸基の定量に結びつけたと言える。

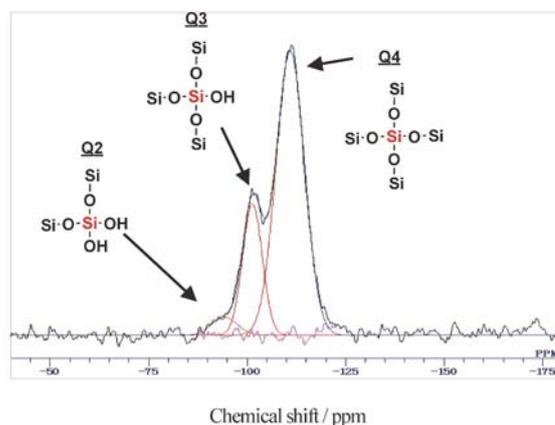


Fig. 8 Peak resolved  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of porous silica gel

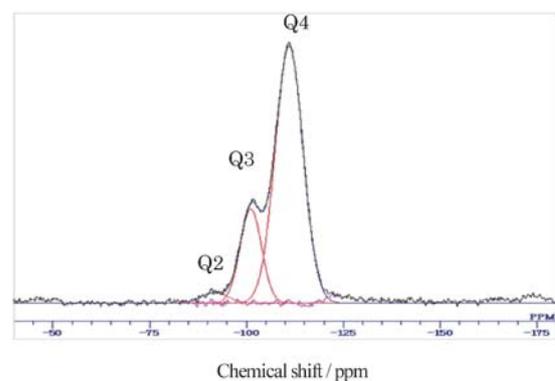


Fig. 9 Peak resolved  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of porous silica gel treated with relaxation reagent

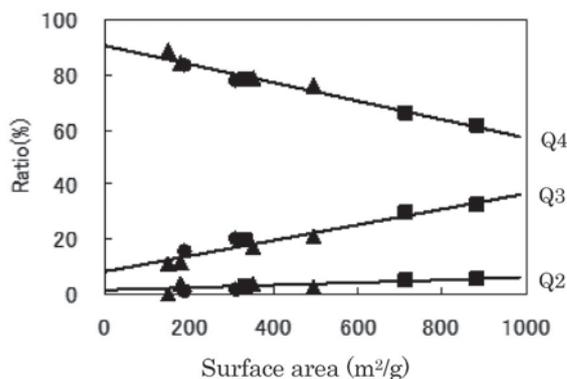


Fig. 10 The relationship between surface area and Q2-Q4 ratio of each sample

Table 2 Parameters calculated by linear approximation

	slope (g/m <sup>2</sup> )	y-intercept	correlation coefficient
Q2	0.0046	1.44	75.4
Q3	0.0282	8.54	97.2
Q4	-0.0338	90.7	98.0

固体のNMR測定は近年飛躍的に技術進化を遂げており、超高速回転可能なプローブや大容量なサンプル管を高速回転できるプローブが開発されている。1章でも述べたように<sup>29</sup>Si核はスピン1/2で観測帯域が広いため、高速回転による先鋭化よりも大容量サンプル管を用いることによる感度向上が有用である。Bruker Bio Spin社では7mmφの試料管が、日本電子社では8mmφの試料管を用いることができ、標準的に<sup>29</sup>Siバックグラウンドフリーのプローブが供給されている。

#### 4. 結言

シリコン、シリカゲルを例にして、<sup>29</sup>Si NMR法より得られる基本情報および感度向上に有用な手法を紹介した。緩和試薬を添加することでスペクトルの積算効率を向上できるが、添加量が多すぎると分解能は低下する。また、<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H DEPT法は、近傍に存在する<sup>1</sup>H数・状態の影響が反映されるため定量性は損なわれるものの、シリコンに適用すると感度向上効果は高い。測定の特徴を正しく理解し、目的に応じて活用することが重要である。

これまで紹介したように、含ケイ素化合物の構造解析に<sup>29</sup>Si NMR法は有用な手法の一つである。NMRの装置性能や測定技術を理解することも大切であるが、分析対象であるシリコン、ガラス、シリカゲルなどの性質・構造を理解し、得られたデータを深く考察することが重要である。

#### 5. 謝辞

本論文作成に際し、シリカゲルのサンプルをAGC エスアイ・テック社の宮原 浩嘉氏よりご提供頂きましたので、ここに謝意を表す。

#### 6. 参考文献

- (1) M. Cypryk, *Polimery*, 2007, 52, 730
- (2) N. Nishiyama, *et.al.*, *Journal of Applied Polymer science*, 1987, 34, 1619
- (3) 宮澤辰雄、荒田洋治、編、NMR-総説と実験ガイド[II] 化学の領域 増刊142号 南江堂、東京、(1983) 167
- (4) 2011年度 JEOL RESONANCEユーザーズミーティング資料 NMR基礎講座-溶液NMR 多核測定入門-
- (5) J. Schraml, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, 2001, 3, 223-339
- (6) C. T. G. Knight, *et al.*, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 265-267
- (7) A. B. Scholten, *et.al.*, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1997, 20, 17-23
- (8) K. Wada, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, 95, 95-97
- (9) T.D.W.クラリッジ著、竹内ら訳 有機化学のための高分解能 NMRテクニック 講談社 2004, 142
- (10) H. Maekawa, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, 127, 53
- (11) U. Damrau, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145, 164-167
- (12) J. M. Thomas, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3061
- (13) R. Rassem, *et al.*, *J. Chim. Phys.*, 1989, 86, 1253
- (14) 中村有希ら、第17回高分子分析討論会講演要旨集、2012, 79-80
- (15) H. Yamashita, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 331, 128-136
- (16) 関庚薫ら、第47回NMR討論会講演要旨集、2008、68-69
- (17) D. L. Wood, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66, 693