

質量分析機能を兼備した気体 NMR 分光法の提案

(神戸大・理) ○富宅 喜代一, 石川 春樹

1. 緒言 気相クラスターの構造決定に多くの努力が払われ、種々の分光法が導入されてきている。しかし、サイズの大きなクラスターになると実験から構造を一義的に決めるのは困難で、理論計算との比較により構造の推定が試みられているが、さらに構造情報の多い分光法の導入が望まれている。他方、生体分子等の化学分析においても、MALDI 法や電気スプレーイオン化法等の非破壊的な気相イオン化技術が誕生し、質量分析法が構造解析の相補的な方法として取り入れられ、最近では一段と重要性が増してきている。しかし、質量分析の情報は質量に限定され、構造解析の手段としては極めて制約が厳しい。このような現状で、試料気相イオンの質量分析と同時に、NMR法による構造決定ができる方法が見出されれば、これらの分野で構造解析の新しい展開が期待できる。この観点から、質量分析機能を備えた気相 NMR 分光法の開発を進めている。講演では、測定原理と装置の概要について議論する。

2. 気相NMR法の背景と測定原理

NMR 法は Rabi (1939 年)¹⁾により気相中性分子で初めて開発されたが、化学分析手段として発展していない。しかし、最近 NMR 技術やイオンサイクロトロン共鳴 (ICR) 質量分析技術と計算機が進歩し、これらの技術の集積により Rabi の方法に代わる気相イオンの NMR 法の開発が十分可能な時期に到来している。ここでは、装置仕様が類似した NMR と ICR 法を組み合わせ、プロトンを含む気相イオンを対象とした極超高感度の NMR 分光機能を兼備した質量分析器の開発を検討する。

(磁気共鳴加速 (加熱) 原理の導入)

本法では、下記の磁気力の共鳴増幅(磁気共鳴加速)によるイオンの並進速度の変調を観測し、検出

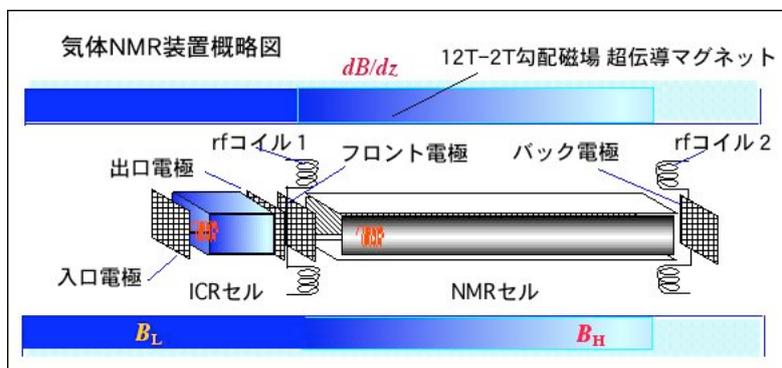


図 1

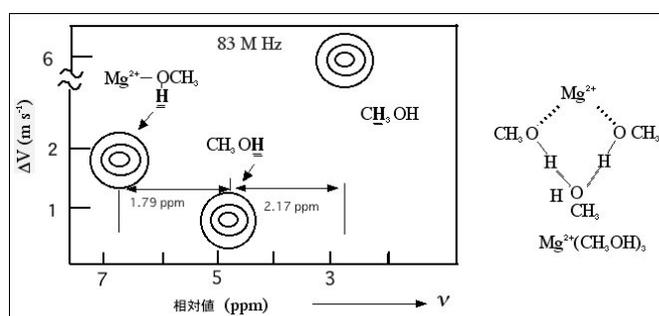
感度の飛躍的な向上を計る。ここでは、イオンの捕捉と質量分析のために、図1のように ICR 質量分析技術を導入する。この際、超伝導マグネットの傾斜磁場部に、質量分析用セルと並べて、核磁気共鳴用の NMR セルも設置する。NMRセルは両端が 2T と 12T の均一磁場となる

勾配磁場内に置く。このようにして、磁場に捕捉されたイオンの並進運動の精密制御の基に、弱い核磁気相互作用を増幅する方法を採用する。

3. 結果と考察 シミュレーション計算により確立した装置仕様と得られる情報の特徴を述べる。ICR

セルで捕捉され質量選別されたイオンは、出口電圧を短時間下げると、イオン束として NMR セルに損失無く導入される。NMR セル(50 cm)の両端にラジオ波(RF) 励起用のコイル (長さ 5 cm) を設置する。高真空状態で導入したイオン束は両端の電極で捕捉され、理想的な擬一次元の無限単振動運動をする。このイオンの運動と同期してイオン束全体に共鳴周波数の 180 度パルス照射し、スピンを交互に反転させると、往復とも連続的に磁気力が加速され、磁気共鳴加速 (加熱) が起こる。この往復運動を適切な回数繰り返した後、フロント電極の電圧を下げイオン束を解放し、ICR セルに再捕捉してイオン数を計数する。イオンの速度増分 (ΔV) は分子内の特定周波数に共鳴するスピンの磁気モーメント(μ)、スピン数(N)と磁場勾配等に比例する。従って、 ΔV 値を RF 周波数の関数として測定すると、磁気共鳴スペクトルが得られる。

図 2 は、本法の特徴を示すために第一層に 2 分子、第二層に 1 分子のメタノールが配位した $Mg^{2+}(CH_3OH)_3$ クラスターのスペクトルの計算結果を示す。気相イオンの NMR の研究はまだ始まっていないので、共鳴周波数はメタノール溶液中の Mg^{2+} の実験値を用い²⁾、分解能は 1 ppm に設定した。



ΔV は上記の NMR セル仕様で、20 回の往復回数でシミュレーション計算した結果を示す (横軸と縦軸に、周波数と ΔV 値をプロットしており、それぞれ化学シフトとプロトン数を与える。イオン強度は紙面に垂直軸に表し、上記の条件では同じ強度になる)。二価金属イオンに直接結合

図 2 (各ピークは等高線図で示す)

した O—H 基プロトンは低磁場シフトが最大で、水素結合するバルクの O—H 基とメチルのプロトンの順になる。クラスターでも大きく変わらないと予測され、1 ppm の分解能でも 3 種のプロトンが区別でき、右図の構造と一致することが伺える。実測の分光からは、金属イオンとの相互作用や溶媒交換速度の詳細が分かる。ここでは $Mg^{2+}(CH_3OH)_3$ を例として分光測定の概要を示した。対象となる化学種は、プロトンを有する簡単な有機分子から生体分子イオンに至る広範な閉殻分子イオンである。

以上のように、本気相 NMR 法は初めて気相イオンに適用できる仕様を有し、以下の特徴をもつ。

- ① 質量と NMR スペクトルが ICR 質量分析の試料濃度 (10^5 イオン/cm³) 程度で測定できる。
- ② 溶液 NMR と同様にスペクトルの縦軸 ΔV より、分子中の等価なプロトンの数が得られ、この系では Mg^{2+} の配位数が直接決まる。
- ③ 化学シフトよりクラスター内の水素結合構造が、スペクトル幅より構造ゆらぎの情報が得られる。
- ④ 装置分解能 (B_1/B_0) は、上記の 180 度パルスの条件を満たして B_1 を小さくし、同時にスピン緩和時間を考慮しながら RF コイルを通過するイオンの速度を遅くすれば向上する。

本 NMR 装置の試作については、現在、検討を進めている。