



Title	簡易型高圧NMRプローブの試作 -超臨界流体内でのNMR測定を目指して-
Author(s)	永阪, 文惣; 江口, 太郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 107, p. 19-23
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11048">https://hdl.handle.net/11094/11048</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 簡易型高圧NMRプローブの試作 —超臨界流体中のNMR測定を目指して—

理学研究科 永 阪 文 惣\* (内線5778)  
江 口 太 郎 (内線5778)

E-mail : eguchi@ch.wani.osaka-u.ac.jp

いろいろな分野で、最近“超臨界流体”が注目されている。アメリカ化学会から出版されている *Chemical Reviews* 誌も今年に入りて、Vol. 99, No. 2において“Supercritical fluids”を特集している。われわれが簡易型高圧NMRプローブの製作を思い立ったのは、図1に示すように超臨界流体中のNMR測定を目指すためである[1,2]。

高圧NMRプローブは大別すると3種類に分類される。

最初のタイプ(I)は、Ti合金製の耐圧容器内に試料管と信号検出用のコイル(図2のHelmholtz型)を納めたもので、イリノイ大学のJonasらが開発したプローブが典型例である[3]。ふつうは液体(CS<sub>2</sub>など)で加圧し500 MPa(5000 bar)まで使用できるが、20 kg程度の重さで、デッドボリュームも大きくなり、ガラス管に入れた試料と圧力媒体を分離するために特殊なベローが必要で、固体試料の測定は困難になる。当然ながら、市販の装置に簡単に組み込むことはできない。

つぎのタイプ(II)は、NMRの試料管だけを耐圧したもので、つい最近Gaemertsらによりサファイヤ管にTi合金製の耐圧プラグと圧力センサーを取り付けた高圧セル(max. 35 MPa)が発表されている[4]。これは、市販の溶液用の高分解能NMR装置(図2のHelmholtz型のコイル)で簡単に使うことができるが(ただし、スピニングはできない)、圧力の調整は磁石の外で行わなければならず、密度一定の条件

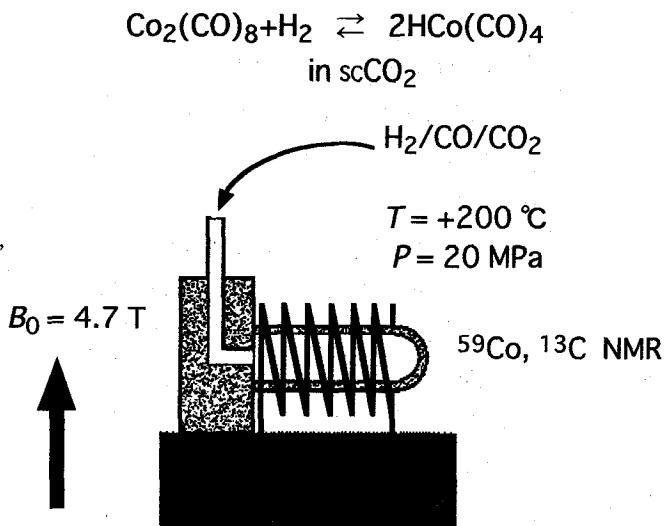


図1 超臨界CO<sub>2</sub>中のNMR測定の概念図

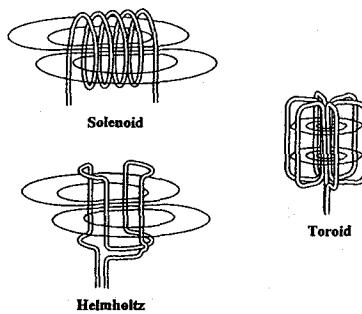


図2 NMR測定用のコイルの種類[5]。

\*現在：帝人(株)構造解析研究所

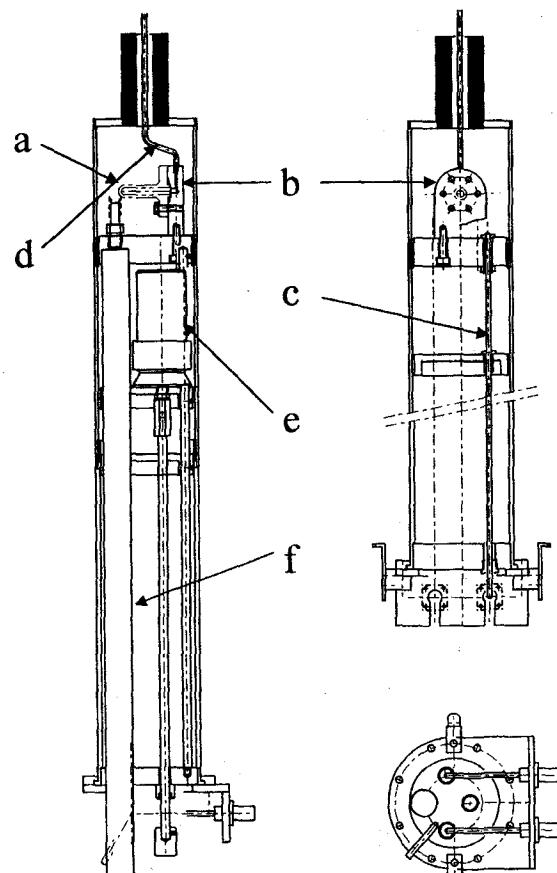
件下で測定するため、温度を変えると、圧力も変化し、一定圧力下での温度変化など *in situ* での測定ができない。また、固体を含む不均一系の測定も不可能である。

最後のタイプ(III)は、IとIIの混合型といってよいものである。Rathkeらによってユニークなデザインのプローブが開発されている[5]。Be-Cu製の耐圧(反応)容器内に、図2に示す特殊なTroid型のコイルが装着されている。内容積は8 mLで、試料溶液中にコイルが漬かることになる。耐圧は170 MPaとかなり高圧で使えるが、コイルの自作は難しそうで同調回路などにも特別なノウハウが必要である。また、その構造上、固体を含む不均一試料の測定は不可能になる。

以上のようなこれまでに開発された高圧NMRプローブをふまえて、われわれは、つぎのような考え方に基づき試作を開始した。

1. 固体を含む不均一試料を、超臨界CO<sub>2</sub>の状態 ( $T_c=31.4^\circ\text{C}$ ,  $P_c=7.3\text{ MPa}$ ,  $\rho_c=0.47\text{ g/mL}$ ) で測定できる。
2. 遷移金属触媒を用いた(水素化)反応などの *in situ* 測定可能。
3. 圧力範囲: 0~20 MPa (ガス圧可能)
4. 温度範囲: -100°C ~ +200°C (現時点では約0°C~50°Cまで)
5. 圧力上昇・下降の両方向の測定が可能。
6. 既設の固体高分解能NMR装置 (Bruker MSL 200 or DSX200;  $B_0=4.7\text{ T}$ ) に簡単に組み込め。温度コントロールも付属の装置を使う。
7. 広帯域 (<sup>13</sup>C: 50.3 MHz, <sup>23</sup>Na: 52.9 MHz, <sup>59</sup>Co: 47.2 MHz, <sup>129</sup>Xe: 55.3 MHz) であること。
8. 試料の回転ができないので、超伝導シムだけで十分な分解能(磁場の均一度)を達成する。
9. 試料の充填を容易に行えるセルであること。
10. デッドボリュームを少なくして、安全性を考慮する。容積が100 mL以上になると種々の法的な規制がある。(科学研究の分野にも規制緩和が必要であることを痛感する。)

図3にわれわれのプローブの断面図を示す。全体の外形は、Brukerの室温シムコイル内に装着できるよう市販プローブに倣っている。タイプとすればII型に属するだろう。固体試料も使えるようにするためにコイルは図2のSolenoid型を採用したので、図3耐圧のNMRセル(a: 試料部は外径9 mm, 内径5 mm, 長さ35 mm, 内容積約0.8 mL)は水平に置かれている。このジルコニア(材質はZ201N)製のセルは京セラ



*in situ* 高圧NMRプローブ。(a)ジルコニア製の高圧セル, (b)Be-Cu製のフランジ, (c)同軸ケーブル, (d)耐圧ステンレス管, (e)可変コンデンサー, (f)窒素ガス導入管。

に設計・製作してもらった (max. 20 MPa)。このセルをO-リングを介してCu-Be製のフランジ (b) に取り付けている (チェック東理社)。フランジとジルコニアのセルは簡単にプローブ本体から取り外しできるので、試料を高圧セルに充填するのはきわめて容易である。

ここで、一つ失敗談がある。最初の段階では、フランジを非磁性のステンレスで作ったのだが、<sup>133</sup>Xe NMRの信号がどうしても検出できなかった。調べてみると、機械工作の途中でステンレスが磁化したようで、磁場の均一度を著しく低下させたため線幅が広がり検出できないことが判明した。その他にも、同軸ケーブル (c) の芯線が磁化していることも発見した。芯線は当然Cu線だと思い込んでいたので、これにはびっくりした。まったくの初歩的なミスといえるのだが、この問題を発見するのにずいぶん手間取ってしまった。

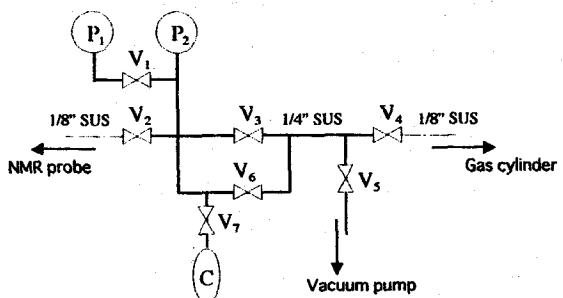
さて、フランジ (b) には1/8インチの耐圧ステンレス管 (d) を溶接し、それが図4に示す圧力系と繋がっている。

この圧力系は、超伝導磁石中のプローブに直結する必要があるため超伝導磁石室の壁に設置した。したがって、接続用のSwagelok部分を含めて部品は非磁性のステンレス製で、ラインには1/4, 1/8インチの肉厚ステンレスを用いた。V<sub>2</sub>のバルブから高圧セルの間のデッドボリュームは約8 mLである。また、加圧ガスを一時貯めておくための凝縮用シリンダー

(液体窒素を使用) を接続できるポートを設けることによって、加減圧調整およびガス回収を可能にした。圧力は、ブルドン管式圧力計 (MKSのバラトロン・キャパシタンスマノメータを設置予定) で測定する方式を採用している (凝縮用シリンダーの容量と耐圧の関係で、現時点ではmax. 12.5 MPaである)。この高圧ラインにより非常に簡単に圧力の上昇方向ばかりでなく、下降方向の測定も可能になる。

つぎに、この高圧プローブの同調回路を図5に示す。同調用のコンデンサーC<sub>1</sub>は、Polyflon社の非磁性テフロン可変コンデンサー (容量5-25 pF、耐圧15 kV) を使用し、試料およびコイル部分の直下に設置した (図3のe)。また、プローブ出口にはインピーダンス整合調整ボックス (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>共に容量0.8-10 pF、耐圧12 kV) を取り付け、ソレノイドコイルには太さ1.2 mmのCu線を使用した。この結果、単一のコイルで極めて広帯域 (例えば42-64 MHz) のインピーダンス整合が得られた。

高圧プローブの感度と磁場のシムなどを確認するために、NaCl(aq)の<sup>23</sup>Na NMRの信号をMSL-200



$P_1, P_2$ : Bourdon gauge (NKS)  
 $P_1$  (0-760 mmHg ~15 kg/cm<sup>2</sup>)  
 $P_2$  (200 kg/cm<sup>2</sup>)  
 $V_1-V_5$ : Stop valve (SS-DLS4, Whitey)  
 $V_6, V_7$ : Needle valve  
 $V_6$  (SS-22RS4, Whitey),  $V_7$  (SS-1RS4, Whitey)  
C: Condensation cylinder (SS-4CS-TW-10, Whitey)

図4 高圧ラインの模式図。

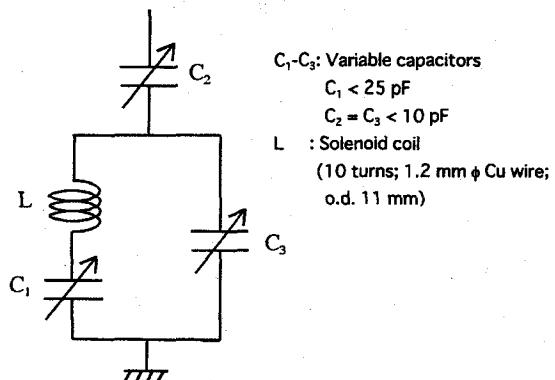


図5 同調回路。

用static probeを使用した場合と比較した。超伝導シムだけで、線幅が約80 Hzとなり、MSL-200用static probeとほぼ同等の性能・感度が得られた。これは、固体のスペクトルの場合には十分なものである。

温度制御には、Brukerの窒素吹き付けのシステムをそのまま使用する。図3のfに示す導入管から温風または冷気を試料部分に当てるようになっている。プローブヘッド部分はテフロンシートで少し断熱しているが、不十分なので、ガラス製の真空ジュワーを取り付けられるよう改良を進めている。

以上見てきたように、これまでで最もシンプルなデザインといってよいだろう。しかし、不思議なことに、誰も試みていないのである。われわれとしては、当初の1) ~10) の目標はおおむね満足していると考えている。

最後に、試運転を兼ねて行った<sup>129</sup>Xe NMRの結果を簡単に紹介する。Xeの臨界パラメータは $T_c = 16.6^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 5.8 \text{ MPa}$ ,  $\rho_c = 1.15 \text{ g/ml}$ である。テフロンシート内のミクロポアーの構造を<sup>129</sup>Xe NMRを用いて研究するものである。結果を図6に示す。Free Xe gasに対するピークの<sup>129</sup>Xe化学シフトは気体の密度(衝突頻度)に比例する。臨界点近傍から密度の急激な上昇に伴い、<sup>129</sup>Xe化学シフトも急激な低磁場シフトを示している。一方、ミクロポアー内に吸着したXeに対するピークの<sup>129</sup>Xe化学シフトは緩やかな圧力依存性を示し、臨界点近傍でも異常は観測できなかった。Free Xe gasとの交換が遅いために、まわりが超臨界状態になっても追随できないのである。データの詳しい解析を現在行っているところである。

このように、この高圧プローブは、超臨界流体そのものの研究のみならず、気体-固体の不均一系の研究、あるいは、XeやCH<sub>4</sub>の包接水和物の研究にも使用できると考えている。しかし、超臨界条件下の触媒反応のモニターに使えるようにするためには、もう一工夫必要であろう。読者諸兄(姉)の有益なコメントを期待している。

## 謝 辞

高圧プローブの設計や<sup>129</sup>Xe NMRなどについていろいろdiscussionして頂いた本学理学研究科助手の上田貴洋さん、神戸薬科大学助教授の中山尋量さんに感謝いたします。また、本文に記したプローブの改良は、科研費(11440176)の補助を受け進行中である。

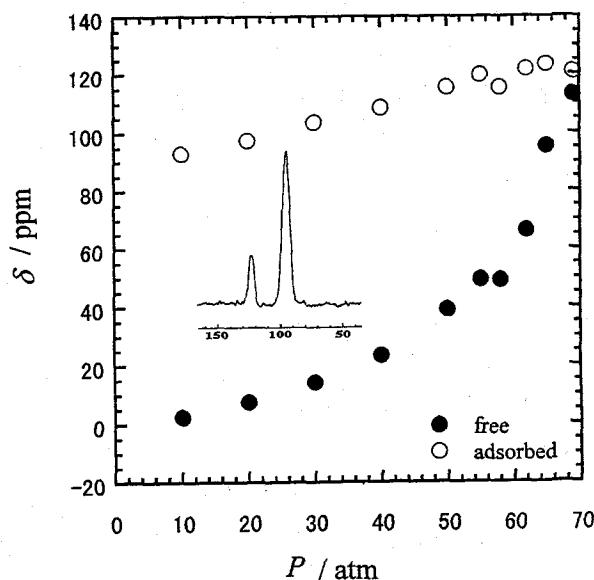


図6 テフロン(PTFE)シートに吸着したXeと気体Xeの化学シフトの圧力依存性。挿入したスペクトルは65atm(6.5MPa)での測定例である。

## 参考文献

1. J. W. Rathke, *Organometallics*, **10** (1991) 1350.
2. R. J. Klingler and J. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 4772.
3. J. Jonas, D. L. Hasha, W. J. Lamb, G. A. Hoffman, and T. Eguchi, *J. Magn. Reson.*, **42** (1981) 169.
4. S. Gaemerts, H. Luyten, J. M. Ernsting, and C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.*, **37** (1999) 25.
5. J. W. Rathke, R. J. Klingler, R. E. Gerald II, K. W. Kramarz, and K. Woelk, *Progress in NMR Spectroscopy*, **30** (1997) 209.

## 用語説明

### 超臨界流体

ふつう、超臨界流体とは臨界点より“やや”高い温度に保持された流体を指す。このような領域では、超臨界流体は圧縮率が大きいので、わずかな圧力変化で大きく流体密度を変化させることができる。さらに超臨界流体は有機化合物などに対する溶解度が大きいので、良好な溶媒となり、物性や反応を調べるのに適していると考えられる。