

Spinsolve 卓上型NMRによるシリコンの解析



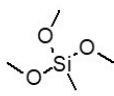
シリコンはモルタル・セメント・磁器・高強度セラミックス・特殊ガラス・合金・半導体など、さまざまな素材に含まれる元素です。特にポリシロキサン(シリコーン)は、潤滑油(グリースやオイル)、コーキング剤、調理器具、コーティング剤などに使用されています。最初にポリシロキサンはホモポリマーとして製造され、その特性はモノマーの官能基とポリマーの長さにより決定されました。異なるモノマーを組み合わせたり、架橋構造をもつモノマーを使用することでポリマーやブロックポリマーが作られ、ポリシロキサンの種類が飛躍的に増えました。望まれる特性を持つポリシロキサンを開発するためには、コポリシロキサンの組成やブロックコポリシロキサンの結合状態を分析することが不可欠である。

NMRによるシリコンの解析は、この種の材料の特性評価に用いられる強力な分析手法です。NMRで活性化される同位体は²⁹Siです。自然界での存在率は4.70%と低く、ジャイロマグネティック比も小さいため、受容性は $3.69E^{-4}$ (¹H NMRと比較して)と比較的低いが、シリコンのシグナルは、異なる化学基のシグナルが広い化学シフト範囲に広がっている。このようにシリコンが周囲の原子に対して高い感度を持つことから、NMRはポリマーの組成を特定するのに適している。²⁹Si NMRの実用的な側面をレビューした包括的な論文がHeinrich C. Marsmannによって書かれています[1]。

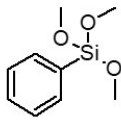
このケーススタディでは、ケイ素を含む低分子のいくつかの例と、ポリシロキサンの内部組成を確認するためにNMRによるケイ素の解析例を示します。

図1は、Spinsolve 80MHz シリコンスペクトロメーターで測定したトリメトキシメチルシラン(上)、トリメトキシフェニルシラン(中)、ジメトキシジメチルシラン(下)の3つの²⁹Si DEPTスペクトルである。これらの分子はそれぞれ固有の化学シフトを持っており、他の分子と容易に区別することができます。

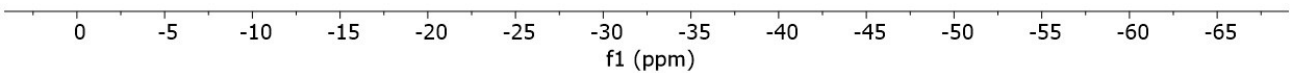
Number of scans = 64, Acquisition time = 1.638 s, Repetition time = 10 s, Measurement time = 10.68 min



Number of scans = 64, Acquisition time = 1.638 s, Repetition time = 10 s, Measurement time = 10.68 min



Number of scans = 64, Acquisition time = 0.819 s, Repetition time = 10 s, Measurement time = 10.69 min



1: トリメトキシメチルシラン(上)、トリメトキシフェニルシラン(中)、ジメトキシジメチルシラン(下)
の²⁹Si-DEPTスペクトル

ポリシロキサンの種類を見分けるには、Marsmann社が使用している命名法が非常に役立ちます(図2)。

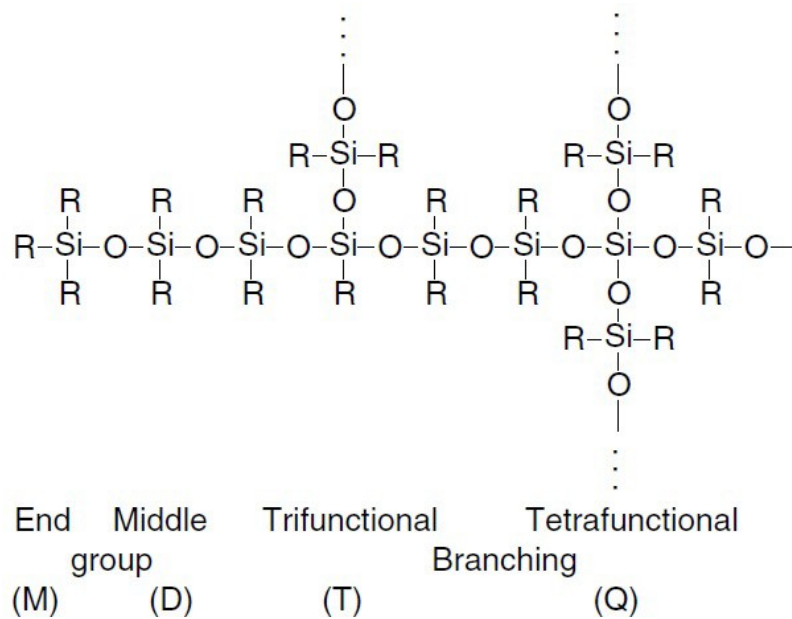


図2：ポリシロキサンの異なる構成要素の命名法。

ポリシロキサン中のケイ素原子は、分岐や官能基の違いにより、異なるケミカルシフトを持つ。これらを図3に示す。上付きの文字は、可能なメチル基のうち何個がその官能基で置換されているかを示している。例えば、末端基（M）には3つのメチル基があり、1つのメチル基をフェニル基で置換する場合は、「MPh」と表示される。

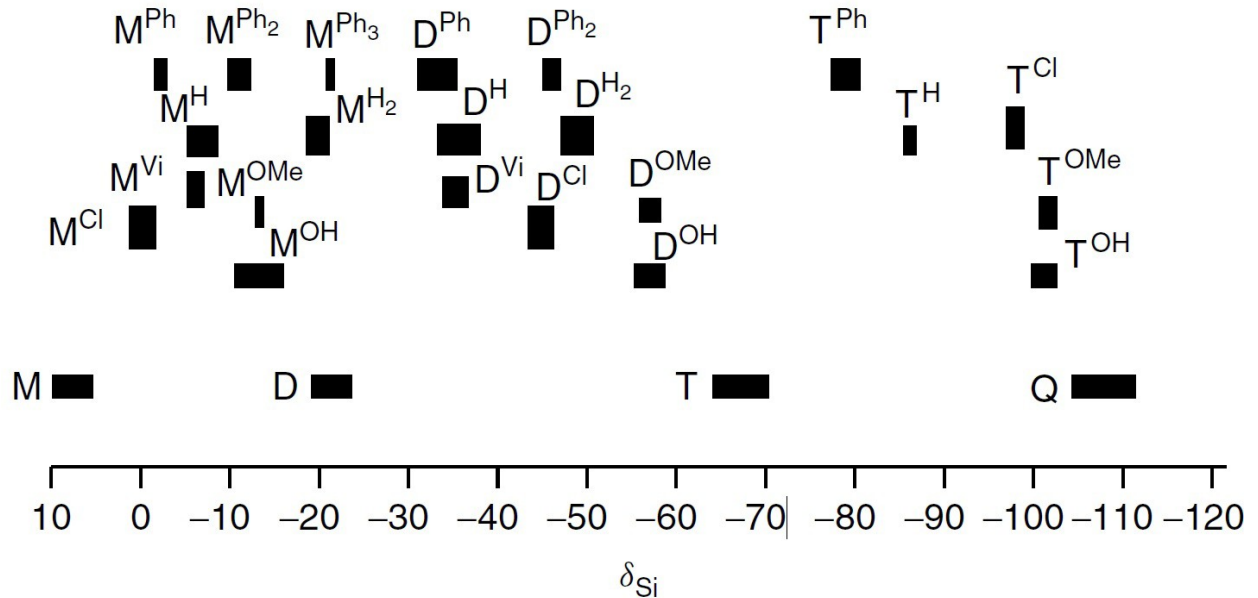


図3：異なるポリシロキサン構成要素におけるケイ素原子のケミカルシフト

図4は、Spinsolve 80MHzシリコンで測定された、トリメチルシリルで終端されたポリ（ジメチルシロキサン-co-メチルヒドロシロキサン）の²⁹Si DEPTスペクトルであり、予測されたケミカルシフトと見事に一致しています。

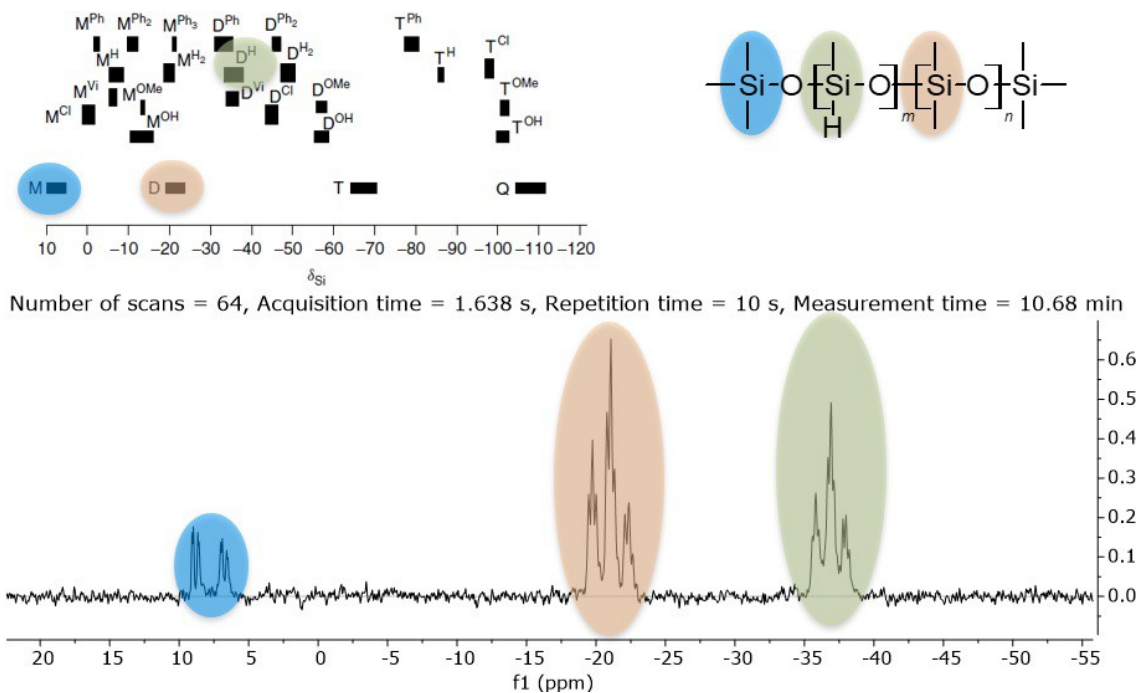


図4：ポリ（ジメチルシロキサン-co-メチルヒドロシロキサン）（CAS 68037-59-2, 950 g/mol）の²⁹Si-DEPTスペクトルとNMRの帰属結果

図5は、ジビニル末端を持つポリ(ジメチルシロキサン-*co*-ジフェニルシロキサン)の²⁹Si DEPTスペクトルである。ポリマーの分子量が大きいため、ビニル末端基の相対的なシグナルが小さくなっている。また、ジメチル基とジフェニル基のシグナル強度差から、この共重合体ではジメチル基がm最も有力であることがわかる。

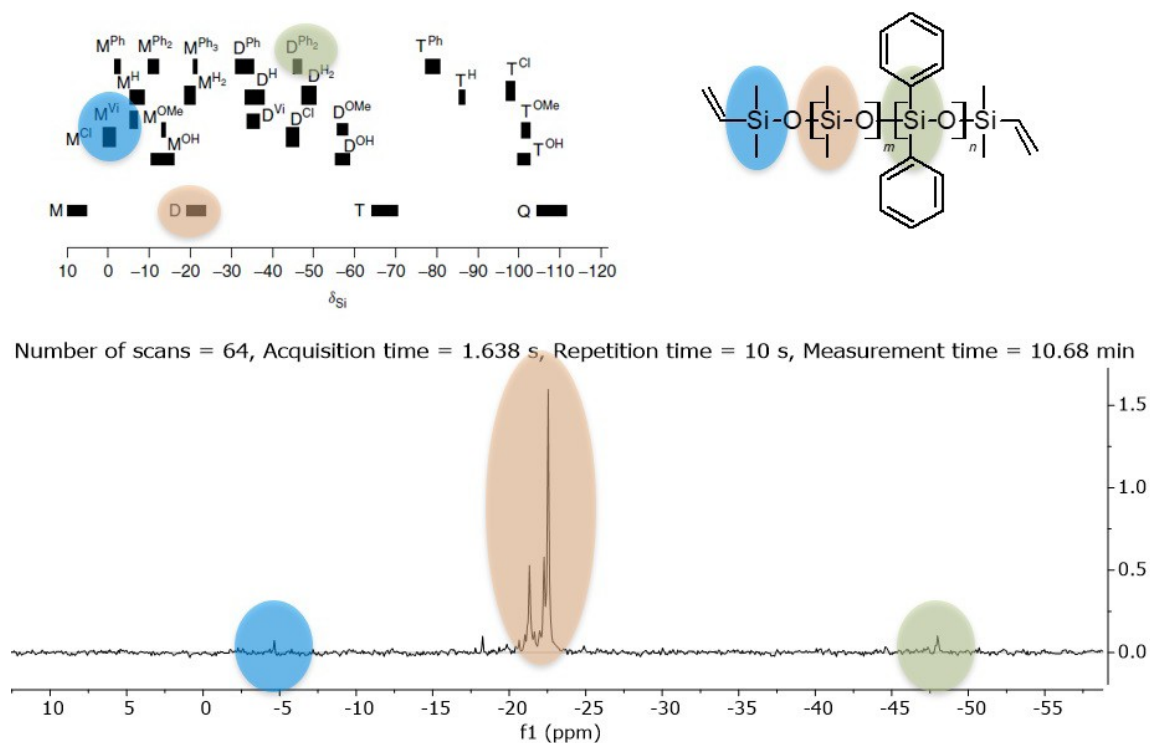


図 5: ポリ(ジメチルシロキサン-*co*-ジフェニルシロキサン) (CAS 68951-96-2, 9300 g/mol) の²⁹Si-DEPTスペクトルとNMRシグナルの割り当て。

図6は、トリメチルシリルで終端されたポリ(ジメチルシロキサン-*co*-メチルフェニルシロキサン)の²⁹Si DEPTスペクトルである。この共重合体では、ジメチルのビルディングブロックが最も有力です。

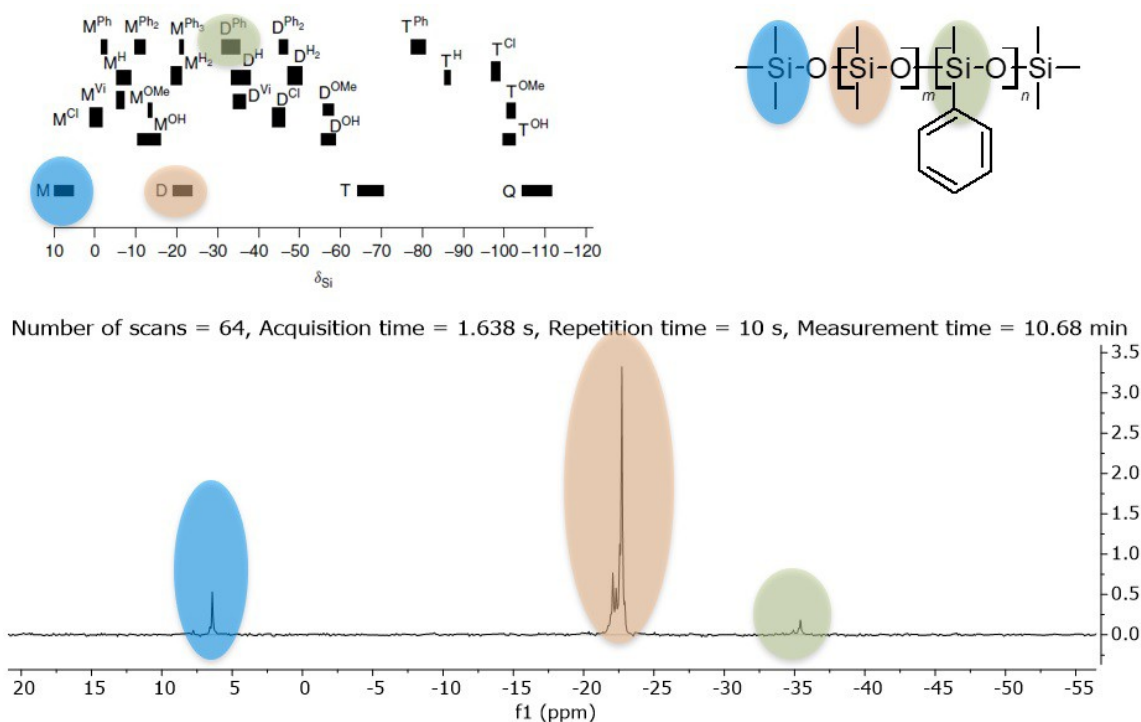


図6: ポリ(ジメチルシロキサン-*co*-メチルフェニルシロキサン) (CAS 63148-52-7)の²⁹Si-DEPTスペクトルとNMRシグナルの帰属。

プロトンNMRスペクトルでも、ジメチルビルディングブロックが最も有力であることが示されている(図7)。メチルフェニルビルディングブロックのシグナルは、末端基とジメチルビルディングブロックから分離しています。

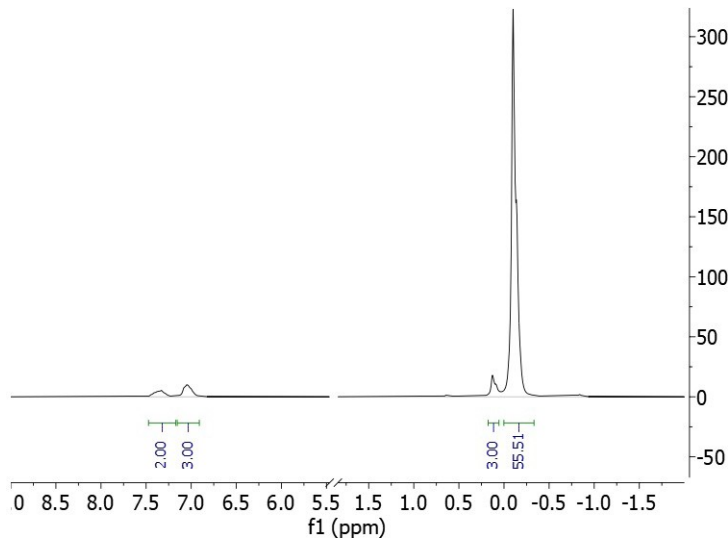


図7: ポリ (ジメチルシロキサン-co-メチルフェニルシロキサン) (CAS 63148-52-7) の¹Hスペクトル

ポリ(ジメチルシロキサン-co-メチルフェニルシロキサン)のプロトンシグナルの割り当てを確認するために、²⁹Si-HSQCスペクトルを使用することができます。図8では、このスペクトルがどのプロトンシグナルがどのシリコンと結合しているかを明確に示しており、割り当てを確認することができます。

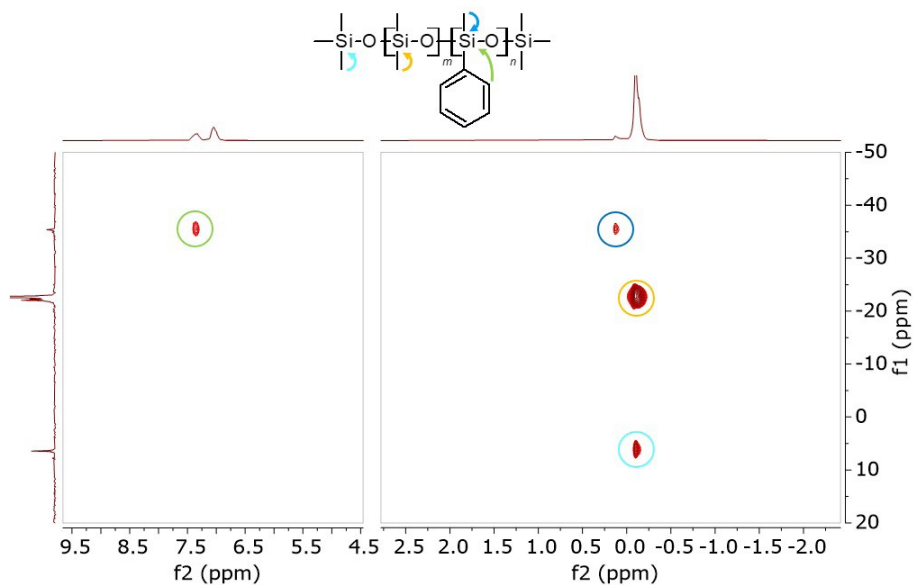


図8: ポリ(ジメチルシロキサン-co-メチルフェニルシロキサン)(CAS 63148-52-7)の²⁹Si-HSQCスペクトルの帰属。

御見積・デモ依頼・サンプル測定をご希望の方はお問い合わせください

Email: info@asahilab.co.jp
 Website: www.asahilab.co.jp