

固体NMRスペクトルデータベース (SSNMR_SD) の利用法

1. ホームページ
2. 検索ページ
3. 検索結果表示ページ
4. スペクトル表示ページ
 - 4-1. NMR パラメータ
 - 4-2. 化学シフトの基準
 - 4-3. NMR スペクトル
 - 4-4. パルスプログラム

1. ホームページ

SSNMR_SD は、ホームページ、検索ページ、検索結果表示ページ、スペクトル情報の表示ページより構成されています。アクセスはすべて無料ですが、ご利用に際してホームページにて免責事項に同意いただく必要があります。ホームページの下部に配置されている「免責事項に同意したうえでこのデータベースを利用する」をクリックすると検索ページへ移動し、SSNMR_SD をご利用いただけます。

2. 検索ページ

SSNMR_SD では、物質名、元素組成、核種 (スピン) を利用した検索を行うことが可能です。物質名、元素組成、核種 (スピン) のすべてを指定する必要はありません。

検索条件を入力後、“Search”ボタンをクリックすると検索を開始します。“Clear”ボタンをクリックするとすべての入力値が削除されます。“Clear”ボタン右にあるプルダウンメニューで、検索結果リストの1ページあたりの表示件数を変更することが可能です。

(a) 物質名

日本語名称と英語名称での物質検索が可能です。

日本語名称の検索では、物質名を原則「全角カタカナ」で入力してください。数字やハイフンなどの記号は半角文字で入力してください。ワイルドカード (*) を使用することで部分一致検索を行うことができます。

英語名称の検索では、化合物名を半角英数字で入力します。日本語名称の検索と同様、ワイルドカード文字が使用できます。

(b) 元素組成

元素記号を半角英字で入力してください。複数の元素を入力する場合は、空白かコンマ (,) で区切ってください。

複数入力した場合は、指定した元素をすべて含む物質、もしくは、すべて含まない物質を検索します。

炭素 (C) の場合のみ個数を指定できます。上限と下限を指定します。

(c) 核種 (スピン)

核種を入力してください。複数の核種を入力する場合は、空白かコンマ (,) で区切ってください。

リスト表示された核種をクリックして選択することもできます。リストから複数選択する場合、Windows、Linux では「Ctrl キー」を、Mac では「Command キー」を押しながらクリックしてください。

3. 検索結果表示ページ

検索した結果を表示します。表示項目は、物質に関する項目とデータのある核種です。核種の部分ををクリックすることで、「選択した物質」の「選択した核種」のスペクトル表示ページに移動します。

4. スペクトル表示ページ

核種、物質に関する情報、および、データベースに格納されている NMR パラメータと NMR スペクトルのタイトルをリスト表示します。タイトルのいずれかををクリックすることで、NMR パラメータもしくは NMR スペクトルを表示します。

NMR パラメータもしくは NMR スペクトルのタイトルに「Std」と表示されているデータは、NMR 測定を行う際標準的に用いることができるものです。

4-1. NMR パラメータ

NMR 測定から得られた化学シフト (等方値、異方値)、核四極相互作用などの NMR パラメータを表示します。可能な場合は、各シグナルの帰属も表示しています。

「Std」と表示されている NMR パラメータは、NMR 測定を行う際標準的に用いることができるものです。

NMR パラメータで表示されるパラメータのいくつかについて以下に説明します。

(1) **Assignment**: 各シグナルの帰属を表します。「diagram」の表示がある場合はそこをクリックすると簡単な構造模式図を表示します。¹³C スペクトルなどの帰属で構造模式図の原子に番号が割り振られている場合、C(3,5)は C(3) と C(5)のシグナルが重なっていることを示し、C(3/5)は C(3)もしくは C(5)のどちらかであることを示します。また、C(2*)のように番号に*がついている場合は、その帰属が仮であり確実ではないことを示します。

(2) **Peak position under MAS**: MAS スペクトルにおけるピーク位置を表します。四極核では2次の核四極相互作用によりピーク位置と化学シフトが一致しないことがあります。化学シフトが見積もれない場合やピーク位置を明示したい場合に、ピーク位置を表示します。

(3) **Chemical shift (CS)**: 化学シフト相互作用に関するパラメータを表示します。化学シフトテンソルの主値 δ_{11} 、 δ_{22} 、 δ_{33} を $|\delta_{33} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{11} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{22} - \delta_{iso}|$ を満足するように定義します。Isotropic shift (等方値) δ_{iso} 、Anisotropy (異方値) $\Delta\delta_{anis}$ 、asymmetry factor (非対称因子) η_C は次のように表されます。

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$$

$$\Delta\delta_{anis} = \delta_{33} - \frac{\delta_{11} + \delta_{22}}{2} = \frac{3}{2}(\delta_{33} - \delta_{iso})$$

$$\eta_c = \frac{\delta_{22} - \delta_{11}}{\delta_{33} - \delta_{\text{iso}}} \quad (0 \leq \eta_c \leq 1)$$

金属の場合は **Knight shift** (ナイトシフト) によってシグナルのシフトが起きます。ナイトシフトは化学シフトと同等の性質を示します。本データベースでは、ナイトシフトは化学シフトと区別しないで扱います。

(4) **Quadrupole interaction (QI)**: 四極核 ($I > 1/2$) において、核四極相互作用のパラメータを表示します。電場勾配テンソルの主値 q_{11} 、 q_{22} 、 q_{33} を $|q_{33}| \geq |q_{11}| \geq |q_{22}|$ を満足するように定義します。また、主値は、 $q_{11} + q_{22} + q_{33} = 0$ の関係式を満足します。**quadrupole coupling constant** (核四極結合定数) QCC 、**asymmetry factor** (非対称因子) η_Q は次のように表されます。

$$QCC = \frac{e^2 Q q_{33}}{h}$$

$$\eta_Q = \frac{q_{22} - q_{11}}{q_{33}} \quad (0 \leq \eta_Q \leq 1)$$

(5) **Euler angles between CS and QI**: 化学シフトテンソルの主軸座標系から電場勾配テンソルの主軸座標系へ変換するときの **Euler angle** を表示します。

(6) **Indirect spin coupling (J)**: 間接スピン結合のパラメータを表示します。

(7) **Fraction**: 2つ以上のシグナルが存在する場合、各シグナルの割合を表示します。

4-2. 化学シフトの基準

SSNMR_SD における化学シフトの値は表 1 にかかげる物質を 0 ppm としています。

表 1. 化学シフトの基準物質

Nucleus	Substance	Chemical formula	State
1H	tetramethylsilane	Si(CH ₃) ₄	neat
2H	deuterated water	D ₂ O	neat
3He	helium-3 gas	He	100 kPa
6Li	lithium chloride	LiCl	1.0 M aqueous solution
7Li	lithium chloride	LiCl	1.0 M aqueous solution
11B	borontrifluoride-ethylether complex	(C ₂ H ₅) ₂ O·BF ₃	neat
13C	tetramethylsilane	Si(CH ₃) ₄	neat
15N	nitromethane	CH ₃ NO ₂	neat
17O	water	H ₂ O	neat
19F	hexafluorobenzene	C ₆ F ₆	neat
23Na	sodium chloride	NaCl	1.0 M aqueous solution
27Al	aluminum nitrate	Al(NO ₃) ₃	1.0 M aqueous solution
29Si	tetramethylsilane	Si(CH ₃) ₄	neat

31P	phosphoric acid	H ₃ PO ₄	85% aqueous solution
33S	cesium sulfate	Cs ₂ SO ₄	1.0 M aqueous solution
35Cl	potassium chloride	KCl	solid
39K	potassium chloride	KCl	1.0 M aqueous solution
51V	vanadium(V) trichloride oxide	VOCl ₃	neat
59Co	potassium hexacyanocobaltate(III)	K ₃ Co(CN) ₆	saturated aqueous solution
63Cu	cuprous chloride	CuCl	solid
65Cu	cuprous chloride	CuCl	solid
77Se	dimethylselenium	Se(CH ₃) ₂	neat
79Br	potassium bromide	KBr	solid
87Rb	rubidium chloride	RbCl	1.0 M aqueous solution
93Nb	hexafluoronioabium ion	[NbF ₆] ⁻	48% HF aqueous solution
119Sn	tetramethyltin	Sn(CH ₃) ₄	neat
125Te	dimethyltellurium	Te(CH ₃) ₂	neat
127I	potassium iodide	KI	solid
129Xe	xenon gas	Xe	zero pressure
133Cs	cesium chloride	CsCl	1.0 M aqueous solution
195Pt	¹ H (tetramethylsilane) x 0.214	Si(CH ₃) ₄	neat
207Pb	tetramethyllead	Pb(CH ₃) ₄	neat

4-3. NMR スペクトル

実際に測定した NMR スペクトルを表示します。また、スペクトルから読みとったピーク位置を表示しています。測定に用いたパラメータは、「Measurement Parameters」ボタンをクリックすることにより表示させることができます。「Measurement Parameters」内の Pulse program 名をクリックするとパルスプログラム図を表示させることができます。

「Std」と表示されているスペクトルは、NMR 測定を行う際標準的に用いることができるものです。

「Measurement Parameters」で表示されるパラメータのいくつかについて以下に説明します。

- (1) Tmeperature: 通常、温度コントローラーの指示値を記載しています。校正した温度の場合は「Temperature (calibrated)」と記載し、指示値も同時に記載する場合は「Temperature (nominal)」と区別して記載しています。
- (2) MAS/static: Sample の回転モードを示しています。「MAS」は magic angle spinning (マジック角回転)、「VAS」は variable angle spinning (任意の軸で回転)、「off-MAS」は off-magic angle spinning (マジック角から少しずらした軸で回転)、「static」は静止を表しています。マジック角以外の回転の場合は、回転軸と磁場のなす角度を記載しています。
- (3) Spinning rate: 試料の回転速度を表しています。Sample の回転モードが「static」の場合は非表示もしくは 0 kHz としています。
- (4) Probehead: 「MAS」は MAS probehead、「BB」は Broadband probehead with a solenoid coil、「HR」

は High resolution probehead for solution を表します。

(5) Observed frequency: shift = 0 ppm の周波数を表します。「Hz」と「ppm」の変換に用います。

(6) Decoupling frequency: デカップリングに実際に用いたパルスの周波数を表します。

(7) Instrument 欄のパルス幅: 四極核の場合、 $QCC=0$ の試料に対して測定した値を記載しています。

4-4. パルスプログラム

スペクトルの測定に使用したパルスプログラムを表 2 に示しました。

表 2. パルスプログラム

Abbreviation	Full name
CP	cross polarization
CPTPPM	cross polarization with TPPM decoupling
HD	single pulse with high power decoupling
INEPT-DEC	INEPT with decoupling
INEPT-NON	INEPT without decoupling
QE	solid echo/quadrupole echo
SE	spin echo
SP	single pulse
VACP	cross polarization with variable pulse amplitude for observed spin