

実施課題名 超高速試料回転固体NMRプローブを用いた材料解析

【背景】

1 mm MASプローブでは、試料量が800 nLに制限される。そのため、感度向上法が必須の技術となる。幸い溶液NMRで広く用いられるようになった $^1\text{H}$ 観測による感度向上法が、超高速MASのもとでは固体NMRにも利用できる。固体試料に対する $^1\text{H}$ 観測による感度向上法を開発、整備する。

【実施内容】

高速の試料回転のもとで天然存在比試料を用い、 $^{14}\text{N}$ - $^{14}\text{N}$ の相関NMRスペクトルを測定した。 $^{14}\text{N}$ は99%以上の天然存在比を持ち、核スピンを有する原子であるが、 $I=1$ の四極子核のため観測が困難であった。そこで、高速の試料回転のもとで $^1\text{H}$ 観測を行うことにより $^{14}\text{N}/^1\text{H}$ 測定を実現した。さらに $^1\text{H}$ のspin diffusionを用いることにより、世界で初めて $^{14}\text{N}/^{14}\text{N}/^1\text{H}$ 相関3Dスペクトルを観測した。これにより、従来は $^{15}\text{N}$ によるラベルが必要であった窒素核のhomonuclear correlationが天然存在比試料で得られるようになった。

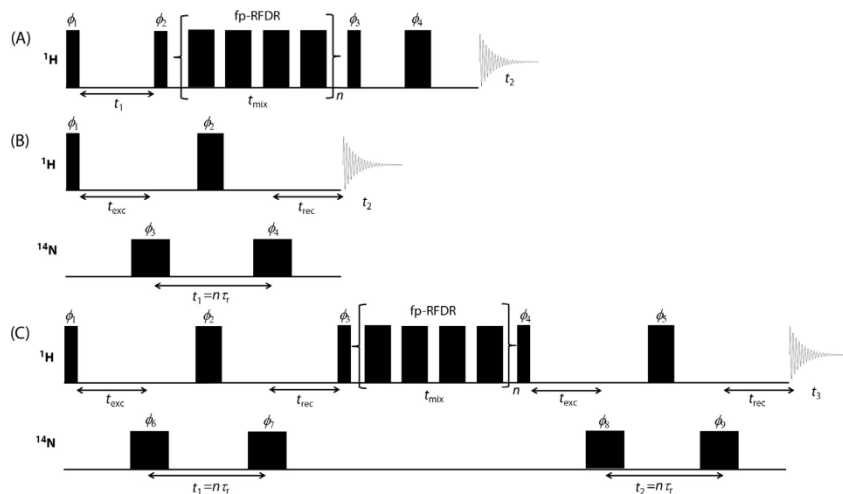


Fig.1  $^{14}\text{N}/^{14}\text{N}/^1\text{H}$  3D NMR pulse sequences.

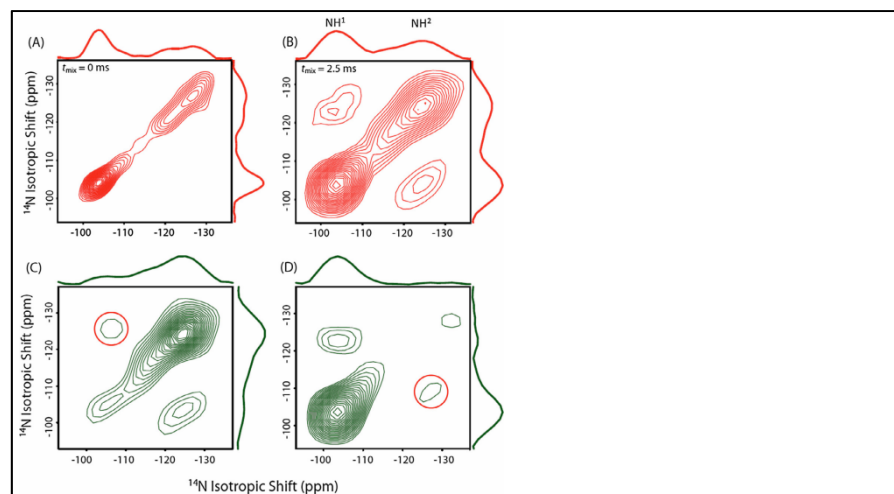


Fig.2  $^{14}\text{N}/^{14}\text{N}/^1\text{H}$  3D solid-state NMR spectra.

NMR 共用プラットフォーム 特定課題利用  
利用報告書

申請番号	PF008	課題受付番号	PF14-100-003
実施機関名	(株) JEOL RESONANCE		
実施部署名	技術部		
実施責任者管理職名・氏名	職名	エキスパート	氏名 西山裕介
実施部署所在地	東京都昭島市武蔵野 3-1-2		
利用課題名	超高速試料回転固体 NMR プローブを用いた材料解析		
本課題の概要・目的	<p>1 mm MAS プローブでは、試料量が 800 nL に制限される。そのため、感度向上法が必須の技術となる。幸い溶液 NMR で広く用いられるようになった 1H 観測による感度向上法が、超高速 MAS のもとでは固体 NMR にも利用できる。固体試料に対する 1H 観測による感度向上法を開発、整備する。1H 観測は感度向上のみならず、間接測定次元の拡張において様々な利点がある。たとえば、リングングの問題が避けられる、非常に大きな異方性を持つ系では rotor-synchronized acquisition により SSB をセンターバンドに重ねて測定できる、といった利点が挙げられる。1H-&gt;間接測定次元-&gt;1H の 2 方向の磁化移動を行うため、1H との間の磁化移動の効率化が成功させるためのキーポイントとなる。</p>		
利用実施時期、及び期間	<p>平成 26 年 4 月 1 日～平成 28 年 3 月 31 日</p> <p>総利用日数： 7 日</p> <p><u>当初計画どおり</u> 当初計画変更 (変更理由)</p>		
利用施設 理化学研究所	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <p>・ ( ) 溶液 600MHz、( ) 溶液 700MHz、( ) 溶液 800MHz、( ) 溶液 900MHz (○) 固体 700MHz、( ) 固体 900MHz</p> <p>利用期間 1：平成 26 年 5 月 27 日～平成 26 年 6 月 2 日 利用期間 2：平成 年 月 日～平成 年 月 日 利用期間 3：平成 年 月 日～平成 年 月 日</p>	
その他の 利用施設	理研 CLST-JEOL 連携センター ECZ600R		

<p>成果の概要</p>	<p>実施内容</p>	<p>高速の試料回転のもとで天然存在比試料を用い、<math>^{14}\text{N}</math>-<math>^{14}\text{N}</math>の相関 NMR スペクトルを測定した。<math>^{14}\text{N}</math>は99%以上の天然存在比を持ち、核スピンを有する原子であるが、<math>I=1</math>の四極子核のため観測が困難であった。そこで、高速の試料回転のもとで<math>^1\text{H}</math>観測を行うことにより<math>^{14}\text{N}/^1\text{H}</math>測定を実現した。<math>^{14}\text{N}</math>は low-<math>\gamma</math>核なのでリングの問題が大きく、さらに非常に大きな first order の四極子ブロードニングのために、多数の SSB が現れ、通常の測定法では観測が非常に困難である。<math>^1\text{H}</math>による間接測定によりこの二つの問題を解決した。さらに<math>^1\text{H}</math>の spindiffusion を用いることにより、世界で初めて<math>^{14}\text{N}/^{14}\text{N}/^1\text{H}</math>相関 3D スペクトルを観測した。これにより、従来は<math>^{15}\text{N}</math>によるラベルが必要であった窒素核の homonuclear correlation が天然存在比試料で得られるようになった。NMR 測定の容易な<math>^{15}\text{N}</math>を用いた場合には、低い天然存在比のため、天然で存在する<math>^{15}\text{N}</math>-<math>^{15}\text{N}</math>ペアの存在確率はおよそ10万分の1である。一方、99%以上の天然存在比を持つ<math>^{14}\text{N}</math>を用いることにより<math>^{14}\text{N}</math>-<math>^{14}\text{N}</math>の相関を天然存在比試料で観測することができた。</p>
	<p>本課題により得られた成果と当初目標との比較</p>	<p>当初目標であった、<math>^1\text{H}</math>観測による測定手法の整備を実行した。<math>^1\text{H}</math>観測は溶液 NMR では広く用いられているが、固体 NMR では広い線幅のために限定的にしか用いられてこなかった。しかしながら高速の試料回転により<math>^1\text{H}</math>の線幅が細くなったことにより、<math>^1\text{H}</math>観測が一般的に用いられるようになってきた。さらに<math>^1\text{H}</math>の<math>T_2</math>が長くなることにより、<math>^{14}\text{N}</math>や<math>^{35}\text{Cl}</math>といった核の間接測定が可能になり、本課題で行った<math>^{14}\text{N}/^{14}\text{N}</math>同種核間相関といった新規測定を実現した。磁化移動の手段として固体 NMR では CP が幅広く用いられてきたが、<math>^{14}\text{N}</math>や<math>^{35}\text{Cl}</math>といった四極子核ではスピロックの技術的困難により CP が現実的に不可能である。そこで高速回転のもとで長くなった<math>^1\text{H}</math>の<math>T_2</math>を利用し HMQC を用いた磁化移動報を確立した。一方、当初目標に掲げていた材料解析への応用はいまだ途上であり、発表された成果として得られなかったことは今後の検討課題である。</p>
	<p>成果発表</p>	<p>Manoj Kumar Pandey, Yusuke Nishiyama*, Proton-detected 3D <math>^{14}\text{N}/^{14}\text{N}/^1\text{H}</math> chemical shift correlation experiment mediated through <math>^1\text{H}</math>-<math>^1\text{H}</math> RFDR mixing on a natural abundant sample under Ultrafast MAS, J. Magn. Reson. 258 (2015) 96-101.</p>
	<p>今後の展開</p>	<p>当初目標にあった材料解析への応用への展開を目指す。<math>^{14}\text{N}</math>同種核相関により、天然存在比利用を用いた窒素核同種核相関の測定が可能になった。この技術を用いて、バイオロジーにおいてはたとえばペプチド、たんぱく質試料の<math>\beta</math>ストランド間の相関測定を行い、NH-NH 距離から parallel/anti-parallel <math>\beta</math>シートを見分けるなどといった展開が考えられる。また材料科学においては、ポリマーブレンドにおける微細構造を NH-NH 距離測定を用いて行うといった展開が期待される。多くのバイオ試料の測定においては<math>^{15}\text{N}</math>によるラベルが広く用いられてきた。これは NMR として測定が容易な<math>^{15}\text{N}</math>核を用いることにより幅広い測定が利用できるメリットがある反面、測定の応用範囲に制限を与えてきた。天然存在比試料を用いることにより、幅広い応用を目指す。</p>

<p>社会・経済への波及効果の見 通し</p>	<p>従来は 15N ラベルが必須であったため、窒素の同種核間相関はほとんど用いられてこなかった。しかしながら、本開発によりサンプルに手を加えることなく測定が可能になった。実質的にこれまでは NMR 研究者のみに対象が絞られてしまっていた窒素の同種核間相関を一般の研究者に実行できる形で展開したインパクトは大きい。また、必要となる試料の量が僅か 300~800nL 程度であるので、微量試料解析にも道が広がる。これらの安価な試料のハイスループット測定により、コストパフォーマンスの高い測定を提供する。従来は、大量の試料の調製および 15N によるラベルといった非常に高い壁が存在していたが、本開発によりこれらの壁を取り除き一般へと普及する道筋を作った。</p>
<p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p>	
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>	
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>( ) あり : (○) なし 「あり」の場合理由 :</p>
<p>その他</p>	