

実施課題名 半整数四極子核固体核磁気共鳴法開発

【背景】

化学や生化学の研究分野において、核磁気共鳴(NMR)法は必要不可欠な分析機器と言える。溶液試料から、粉末と非晶を含む固体試料まで、試料状態を選ばずに定量・定性分析ができ、測定者が測定目的に応じて測定方法(パルスシーケンス)をデザインできる点が特徴である。しかしながら、化学シフト相互作用や双極子-双極子相互作用に比べて、核四極相互作用を利用したNMR法の実験報告はあまり多くない。これは、他の相互作用に比べて核四極相互作用は線形に与える影響が大きいため、線幅が広がることを反映した結果と思われる。原子の周期表から、ほとんどすべての元素が何らかの核スピンを有しており、原理的には周期表のほとんどすべての元素がNMR測定の対象になる。そして、その80%以上は四極子核(スピン数が1以上)であり、未開拓な研究分野であるという事実はあまり知られていない。

【実施内容】

本課題の目的は原子の周期表の八割以上を占める半整数四極子核固体NMR法の開発である。具体的な実施内容としては、高磁場中において本研究課題で開発する周波数可変装置(固体NMRプローブを含む)を活用して、四極子相互作用に起因する線幅の広がりを対処し高精度なNMRパラメータを算出することである。また、高磁場施設を活用し、従来の低中磁場では測定が困難であった半整数四極子核の測定法も開発した。

• Fig.1

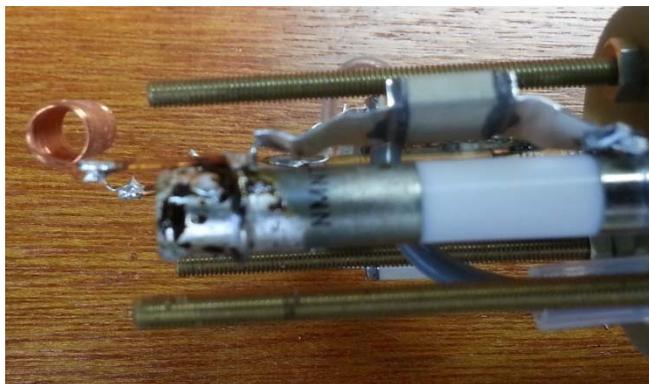


Fig.1説明 本課題で開発した超広幅用固体NMRプローブ

• Fig.2

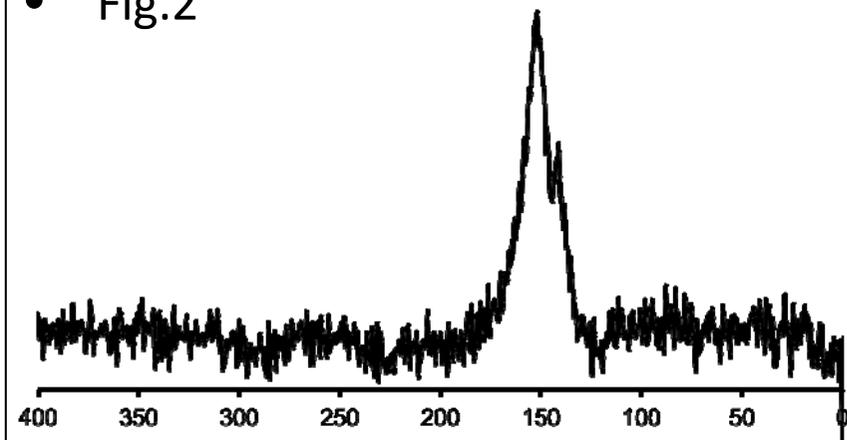


Fig.2説明 Natural abundanceの酸素17固体NMRスペクトル

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	PF017	課題受付番号	PF14-100-006
実施機関名	高知大学		
実施部署名	総合科学系複合領域科学部門		
実施責任者管理職名・氏名	職名	特任講師	氏名 山田 和彦
実施部署所在地	高知県南国市岡豊町小蓮 医学部総合研究棟 409 号室		
利用課題名	半整数四極子核固体核磁気共鳴法開発		
本課題の概要・目的	<p>本課題の目的は原子の周期表の八割以上を占める半整数四極子核固体 NMR 法の開発である。具体的な課題としては、高磁場である静磁場中において本研究課題で開発する周波数可変装置を活用して、四極子相互作用に起因する線幅の広がりを対処し正確な NMR パラメータを算出することである。また、高磁場施設を活用し、従来の磁場では測定が困難であった半整数四極子核の測定法も開発する。</p>		
利用実施時期、及び期間	<p>平成 28 年 2 月 10 日～平成 28 年 2 月 16 日</p> <p>総利用日数： 8 日</p> <p>当初計画どおり・当初計画変更 (変更理由)</p> <p>固体 NMR 装置が実際に稼働したのは、平成 27 年 12 月以降であったため。</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 28 年 2 月 10 日～平成 28 年 2 月 16 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			
成果の 概要	実施内容	<p>四極子相互作用によって線幅が広がる試料を測定することを目的に、広範囲に渡りラジオ波を照射可能な固体 NMR プローブを開発した。ネットワークアナライザーで確認したところ、周波数帯に依存するが、感度を下げずに概ね 2~5MHz の周波数帯域を有することが判明した。当初、このプローブを高磁場固体 NMR 装置と連動させ、従来の NMR 装置では測定することが困難であった四極子核の広幅 NMR スペクトルを観測する予定であった。しかしながら、900MHz 固体 NMR 装置が稼働したのは、平成 27 年 12 月以降であり、実際に申請者が測定できた期間はわずかに一週間(実質 3 日間)であった。また、通常の NMR 装置では作動するはずの CPMG 法が動かないため、広幅 NMR 測定のテストを実施することはできなかった。そのため、高磁場 NMR 装置のメリットを活かす測定として、天然存在比の酸素を対象とする固体 NMR 測定や積算時間を軽減する多次元 NMR 法のテストを実施した。</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>当初の目的は、申請者が開発した NMR プローブを連動させることであったが、上記理由で残念ながら実現することはできなかった。しかしながら、限られたマシンタイムの中、林ユニットリーダーと物材研の出口健三氏のご尽力によりゼオライトを対象とした高磁場 MQMAS 法や天然存在比の酸素を対象とした 170NMR スペクトル測定など、高磁場 NMR 装置の優位性を実証することができた。特に後者の研究成果は、既知の試料量と最低限必要な測定時間を記録したため、実材料（非標識体）を用いて酸素 NMR を測定する場合、事前に信号検出の可能性を判断することや、必要なマシンタイムの予測が論理的に可能になる。</p>
	<p>成果発表</p>	<p>投稿論文並びに特許申請については現在検討中である。</p>
	<p>今後の展開</p>	<p>本課題で開発した NMR プローブは、高知大学の可変型超伝導磁石を備えた NMR 装置に活用し、磁場掃引型と周波数掃引型をハイブリットした新規 NMR 法の開発に応用する予定である。また、プレアンプの開発を含め、高感度化を目指していきたい。更には、試料を高速回転する MAS 法への応用にも挑戦したいと考えている。QCPMG 法など、様々な測定法を組み合わせることで、半整数四極子核固体 NMR 法を様々な実材料（無機材料系）へ応用していきたい。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見通し</p>		<p>天然存在比を測定対象とする四極子核 NMR 法が可能になれば、従来固体 NMR 法を活用していなかったユーザー、特に化学系メーカーに本手法を普及させる大きな「きっかけ」になると考えている。様々な原子において定量・定性分析が可能な半整数四極子核固体 NMR 法のメリットは計り知れない。しかしながら、現状ではそれぞれの試料において感度不足を補うために安定同位体標識が必要不可欠であり、このことが本手法の普及を妨げていると考えている。プラットフォーム事業により高磁場 NMR 装置が活用できること、並びに、申請者らが開発している高感度化手法は今後も継続して実施すべき重要な案件であると認識している。</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>本課題では、900MHz 装置の固体 NMR マシンタイムが極端に少ないことが大きな問題であった。特に利用期間が年度末にずれ込んだため、通常では些細な問題（装置上のトラブル）であるはずが、致命的な問題となってしまったことは非常に残念である。</p>
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>		<p>地方大学の教員にとって、大規模な NMR 装置を利用できることは大きな魅力である。引き続き、この制度を維持して頂きたいと思う。</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： 特許申請を検討しているため。 ⇒公開延期期間済み</p>
<p>その他</p>		<p>終了届けの提出が遅れて申し訳ございませんでした。</p>