

磁場配向を利用した固体 NMR 解析手法の開発

Applications of magnetic orientation techniques to solid-state NMR spectroscopy

京都大学大学院 農学研究科 森林科学専攻 久住 亮介

研究成果概要

固体 NMR を使用すれば、化学シフト (CS) テンソルの解析を通じて原子核周りの電子分布について精密な情報を得ることができる。しかしながら、CS テンソルを完全に決定するためには数 mm サイズの巨大な単結晶を準備しなければならない。そこで我々はこれまでに、 μm サイズの微結晶でも化学シフトテンソルの解析が可能な、磁場配向微結晶懸濁液 (Magnetically Oriented Microcrystal Suspension, MOMS) の *in situ* 固体 NMR 法の開発に取り組んできた (Kusumi et al., *J. Magn. Reson.* **309**, 106618 (2019))。この MOMS-NMR 法を利用すれば、凝集しやすい結晶においても、懸濁液のまま精密な構造解析が可能になると期待される。

本研究では、還元末端の 1 位あるいは 2 位が ^{13}C 選択ラベル化されたアジド基導入型のセルロース II 板状結晶を酵素触媒重合により作製し、得られた微結晶/水懸濁液について静磁場下での *in situ* 固体 NMR 測定を行なった。 ^{13}C ラベル化された板状結晶は、セロデキストリンホスホリラーゼを用いた酵素触媒重合により合成した。得られた板状結晶の水懸濁液を固体 300 MHz NMR 内に設置して一軸磁場配向させたのち、固体 ^{13}C CP NMR 測定を行った。その後、得られた固体 NMR スペクトルについて、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムの Mathematica (Wolfram) を使用してスペクトルシミュレーションを行った。なおシミュレーションに必要な CS テンソルには、同システムの Materials Studio 2018 (Dassault Systems) に内包の CASTEP モジュールによる量子化学計算の結果を使用した。スペクトルシミュレーションの結果、還元末端における CS テンソルの主軸方向の情報を実験的に取得することができた。現在、同板状結晶の懸濁液について三次元磁場配向化と *in situ* での固体 NMR 解析を試みており、今後 CS テンソルをより精密に決定する予定である。