

氏 名	おおはし りゅうた ろう 大 橋 竜 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3095 号
学位授与の日付	平 成 19 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	固 体 2 次 元 相 関 NMR 分 光 法 の 研 究

論文調査委員	(主 査) 教 授 竹 腰 清 乃 理	教 授 吉 村 一 良	教 授 加 藤 重 樹
--------	------------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

1. マジック角回転 NMR における DARR 下での非対称な炭素—炭素間偏極移動(主論文1)

2次元相関 NMR は、複数の原子核間の距離や結合による相関を観測できる手法であり、溶液、固体を問わず広く用いられている。例えば、炭素核間の距離情報を利用した立体構造決定には炭素核間の同種核 2 次元相関 NMR が用いられる。

同種核間の 2 次元相関 NMR スペクトルは、正方形のスペクトルの対角線上の対角ピークに対して対称的になると考えられてきたが、固体 NMR では非対称になっていることが多いことに申請者は気づいた。このような非対称性はこれまでも観測されてきたが、実験のアーティファクトとして片付けられ、本質的な原因がある可能性を追求した研究は行われていなかった。申請者は固体 NMR での同種核間の 2 次元相関 NMR スペクトルによく用いられる交差分極(CP)法と dipolar-assisted rotational resonance (DARR) 法にその原因があると考え、2 スピン系で実験・理論の詳細な検討を行った。その結果、観測された非対称性を含むピークの時間依存性をよく再現することが出来、観測される非対称性はアーティファクトなどではなく、理論的な説明が可能であることを示した。これにより、得られたピーク強度のより定量的な扱いを可能にすることが出来た。

2. マジック角回転下での非ゼーマン熱浴を介した交差偏極(主論文2)

炭素核—窒素核間の異種核 2 次元相関 NMR では、近い距離にある炭素核—窒素核間の相関が得られるため、生体分子の帰属決定やペプチド主鎖の CH—NH 間の二面角決定などに広く用いられている。

炭素核—窒素核間の異種核 2 次元相関 NMR 実験では、CP 法によって、まず水素核から窒素核へ磁化を移動させ、次に窒素核から炭素核へ磁化を移動させる。申請者は、窒素核への照射を行わないパルス系列を用いて、最後に観測される炭素核の磁化が窒素核から移動したものだけになっているかどうかの検証を行った。もし、炭素核の磁化がすべて窒素核から移動したものであれば、炭素の磁化が観測されないはずである。

しかし、実際には磁化が観測された。この磁化は目的の炭素核—窒素核間の異種核 2 次元相関 NMR の測定結果に影響を及ぼす可能性があるため、この磁化の起源を検討したところ、この磁化が Dipolar order と呼ばれる非ゼーマン熱浴を介して、水素核から炭素核へ移った磁化であること、これまではマジック角回転によって打ち消されると考えられてきた Dipolar order にマジック角回転下でも消えない成分があることを明らかにした。

以上のように、同種核間の 2 次元相関 NMR の非対称性の原因の解明と 2 次元スペクトルの定量的解析、及び炭素核—窒素核間の相関 NMR で現れる予期せぬ磁化の性質とその磁化の起源の解明を行った。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、固体 NMR での 2 次元相関 NMR でこれまでアーティファクトとされ、あまり追求されなかった現象に関する考察及び実験との比較を行っている。

固体 NMR は、今後材料化学、生物化学などへの応用が期待されている分光法である。その中でも 2 次元相関 NMR は、原子核間の情報を得るための有益な方法であり、博士の学位論文として扱う題材としては申し分ないものと言える。

また、研究対象としている現象である、炭素核間の同種核 2 次元 NMR スペクトルの非対称性と窒素—炭素核間の異種核 2 次元相関 NMR における水素核から炭素核への磁化移動は、固体 NMR での 2 次元相関 NMR でしばしば観測されてきた現象であり、この原因や性質が解明されることは、他の同じ実験を行っている研究者にとって、大いに役に立つと考えられる。

具体的な研究内容については、まず、主論文 1 の「マジック角回転 NMR における DARR 下での非対称な炭素—炭素間偏極移動」では、同種核間の 2 次元 NMR スペクトルの非対称性の原因を(A)2 次元実験の初期磁化の互いの比が熱平衡磁化と異なることと、(B)磁化移動中は NMR 信号のピークの幅が広がって互いに重なり合い、磁化移動に関わる磁化と関わらない磁化に分かれること、の 2 つが主な原因であると考えた。本研究では、まず、(A)の要因を考慮して計算を行い、計算値と実験値のよい一致を得ている。さらに初期磁化の互いの比を変えて、他は同じパラメーターとして計算しても実験値との良い一致が見られた。このように、ある実験条件で求めた数値が他の実験条件でも合っていることは、(A)が非対称性の原因として妥当であることを示している。次に、(A)、(B)両方を考慮した計算を行い、計算値と実験値のさらに良い一致が得られ、B も非対称性の原因であることが示された。このように、同種核間 2 次元相関 NMR の非対称性の原因を明らかにすると共に、2 次元 NMR スペクトルの定量的な解析を行い、実験値との良い一致を得ている。

次に主論文 2 の「マジック角回転下での非ゼーマン熱浴を介した交差偏極」では、窒素—炭素間の異種核 2 次元相関 NMR で起こっている水素—炭素間の磁化移動について、様々な実験条件に対する依存性を測定した。その結果、Dipolar order という熱浴を介してその移動が起こっていることを、明らかにした。また、この研究結果により、このような磁化は炭素核—窒素核間の異種核 2 次元相関 NMR にさほど影響を及ぼし得ないことを示している。

以上のように、本論文は、扱っている題材、研究内容ともに博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。