

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)テンソルを通じて原子核周りの局所構造の情報が得られる。ただし、従来法による CS テンソルの決定には mm 次元の巨大な単結晶が要求される。我々はこれまでに、変調回転磁場による微結晶の三次元配向化法を固体 NMR へと適用し、 μm サイズの微結晶粉末から CS テンソルを決定する手法を提案してきた。しかしながら、擬単結晶法では試料を配向固定用の UV 硬化モノマーなどに均一に分散させる必要があるため、セルロースなどへの応用が困難であった。そこで本研究では、固体 NMR の強磁場を活用して微結晶懸濁体の三次元磁場配向を達成しつつ、そのままの状態での固体 NMR 解析が可能な磁場配向プローブを作製した。作製したプローブにより磁場配向微結晶懸濁体 (Magnetically Oriented Microcrystal Suspension (MOMS)) の in situ 固体 NMR 測定を行い、CS テンソルの評価が可能なスペクトルの取得を試みた。

三次元磁場配向を達成するため、試料管を静磁場と直交した軸周りで変調回転させるプローブを作製した。超電導磁石 (7.05 T) にプローブを挿入し、パワーアンプと OPENCORE NMR 分光計を接続した。試料には L-アラニン微結晶 (<20 μm) の懸濁液 (20 wt%) を使用し、間欠型の変調回転 (15 rpm で 180° 回転させ、静磁場 B_0 方向で 1 s 停止) を施しながら固体 ^{13}C CP 測定を行なった。測定のタイミングを変化させ、 B_0 と磁化容易軸 (χ_1) 方向のなす角が異なる一連のスペクトルを収集した。また、単結晶データから Mathematica を用いて理論スペクトルを計算し、実測の結果と比較した。

Fig. 1 に、得られた ^{13}C CP スペクトルを示す。rf パルスの照射のタイミングを変化させるにつれて各共鳴ピークの発現位置が連続的に変化しており、その変化のパターンはシミュレーションの結果 (点線) と良く一致した。この結果は、通常は mm サイズの単結晶でのみ得られる CS テンソルの情報を保持したスペクトルが、磁場配向プローブにより液状媒体中にある数十 μm サイズの微結晶からでも観測可能となったことを示している。今後、セルロースやタンパク質などより複雑な化合物についても検討する予定である。

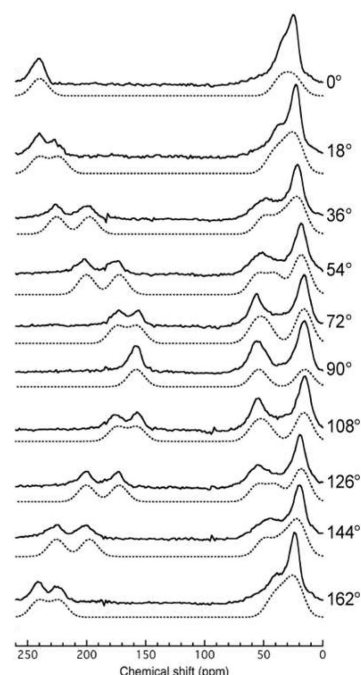


Fig. 1 ^{13}C CP spectra of L-alanine microcrystals in a suspension under the modulated rotating magnetic field. The spectra simulated from the single-crystal data are also shown as dashed lines.

発表論文 (謝辞なし)

R. Kusumi, H. Kadoma, M. Wada, K. Takeda, and T. Kimura, *J. Magn. Reson.* **309**, 106618 (2019).