

氏 名	にし やま ゆう すけ 西 山 裕 介
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2554 号
学位授与の日付	平 成 14 年 5 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	γ -encoding NMR の開発と一軸配向試料への応用

論文調査委員 (主 査) 教 授 梶 本 興 亜 教 授 寺 尾 武 彦 教 授 寺 島 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

固体 NMR 法では、各種の異方的相互作用が分子の重要な構造情報を与える。異方的相互作用が存在する場合、粉末などの配向が分布する試料の NMR スペクトルは幅広の特有の線形を持つ粉末パターンとなる。一般的な実験では、異方的相互作用に関する情報は、この粉末パターンの線形解析を通じて求められる。粉末パターンの線形解析ではなく、先鋭化した共鳴線の位置から異方性の大きさを決定できれば、異方性の大きさを容易にかつ精度よく決定することができる。さらに加えて感度の点でも従来の粉末パターンを用いる方法に対して大幅な向上が見込まれるなど、さまざまな利点がある。

本研究では、分子が試料の対称軸周りに均一に分布している (Euler 角 γ が均一に分布している) 試料である一軸配向試料に着目し、粉末パターンを先鋭化させ、化学シフト異方性パラメーター σ_2 の位置に共鳴線が現れるスペクトルを観測する手法を開発した。

試料の対称軸が磁場に対して垂直方向になるよう配向させた静止一軸配向試料に対して共鳴点にラジオ波を照射し、観測された FID を解析変換することにより共鳴線を先鋭化させる、 γ -encoding 変換と名づけた新しい解析変換を開発した。実験は静止一軸延伸ポリエチレンを用い、 ^{13}C の FID に γ -encoding 変換を適用することにより粉末パターンが先鋭化し、共鳴線の位置から σ_2 の値を決定できることを示した。こうして先鋭化したスペクトルのみから得たパラメーターを用いて、テンソルの配向が既知の場合テンソルの主値を、また逆に主値が既知の場合配向を決定できることを示した。

化学的に異なる複数のサイトが存在する場合には、すべての核に対して共鳴条件を満たすことができず、上記の方法は適用できない。一般の試料に対しても適用することができるように、試料回転およびラジオ波の照射を利用して Hamiltonian を人工的に操作する PPT 法および CIPT 法、 R^3 法、 CIR^3 法の 4 つの手法を開発した。PPT 法および CIPT 法においては、観測された FID を γ -encoding 変換することにより σ_2 の位置に先鋭化した共鳴線が得られる。 R^3 法および CIR^3 法においては、Hamiltonian の操作により共鳴周波数の γ 依存性が取り除かれるため、FID を Fourier 変換することにより σ_2 の位置に先鋭化した共鳴線が得られる。パルス系列の非理想性に対する補償性は、 R^3 法、 CIR^3 法、PPT 法、CIPT 法の順に良くなるが、 R^3 法および CIR^3 法のほうが、PPT 法および CIPT 法より感度よく観測を行うことができる。実験は一軸延伸ポリエチレン試料および一軸延伸ポリプロピレン試料を用いて行った。どちらの試料も対称性からテンソルの配向方向は自明なので、先鋭化した共鳴線の位置から求めた化学シフトパラメーターを用いて精度よく化学シフトテンソルの主値を決定することができた。

化学シフトの γ -encoding 法の応用として、ネマティック液晶の ^{13}C NMR スペクトルの帰属を行った。ネマティック液晶の ^{13}C NMR スペクトルは先鋭化した共鳴線を示すことが知られているが、異方的相互作用が存在するために共鳴線の帰属は困難な仕事であった。そこで本研究では、化学シフトの γ -encoding 法と線形変換を利用することにより、液晶相／等方相の 2 次元相関スペクトルを得る手法を開発した。この相関スペクトルと等方相の信号帰属を用いて液晶相の信号帰属を行うことができる。実験はネマティック液晶 MBBA を用いて行った。過去に報告された MBBA の帰属は同位体標識した

2種類の試料を用いて行われているが、本研究の手法を用いることにより天然存在比の ^{13}C 試料を用いて容易に信号が帰属できることを示した。

論文審査の結果の要旨

固体 NMR は、分子の構造に関する重要な知見を与える優れた方法である。広く用いられている X 線結晶解析法に対する固体 NMR 法の大きな利点として、単結晶試料を作成する必要がない、という点があげられる。しかし単結晶ではない分子の配向が分布している試料の場合、固体 NMR スペクトルは幅広の粉末パターンを示し、構造解析のためには粉末パターンの線形解析の作業が不可避であった。

申請者は、一軸配向試料の化学シフト異方性粉末パターンを先鋭化させる手法を開発することにより、粉末パターンの線形解析ではなく、先鋭化した共鳴線の位置を読み取ることにより化学シフトテンソルの主値を精度よく決定することを可能にした。化学シフト異方性の粉末パターンを先鋭化させる手法としては、1999年に (de Swiet によって発表された 2 次元 CSA 変換がすでに存在しているが、de Swiet の手法では最低でも 2 次元 NMR の観測と変換が必要であった。申請者の開発した手法を一軸配向試料に適用することにより、共鳴線の先鋭化が 1 次元実験により実現可能であり、またさらに重要な特徴としては、 γ -encoded sequence を用いることにより高い感度で観測を行うことができることがあげられる。

申請者の開発した γ -encoding 法を応用したネマティック液晶の帰属法は、ネマティック液晶に対する試料回転の効果と γ -encoding 法の特徴を巧妙に組み合わせた優れた手法であり、これまで有効な手段がなかったネマティック液晶の信号帰属法として、有用であると考えられる。

さらに申請者は γ -encoding 法の今後の応用として、膜タンパク試料への応用を示したが、 γ -encoding 法は膜タンパクの生体膜中での配向を決定する上で非常に有用な解析手段となりうると考えられる。

以上、申請者の研究は一軸配向試料における異方的化学シフトを精密に決定できる手法を開発した上で、ネマティック液晶の信号帰属問題に応用し、その有用性を示したものである。NMR では避けがたい低い感度の問題も申請者の開発した化学シフトの γ -encoded sequence を用いることにより解決できることが期待できる。また、とくに膜タンパクの研究において近年盛んに用いられている一軸配向試料の有用な解析手段となりうる。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連にした研究分野について諮問した結果、合格と認めた。