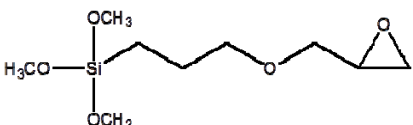


大阪大学蛋白質研究所先端核磁気共鳴装置群利用報告書

(トリアルユース・成果非占有利用)

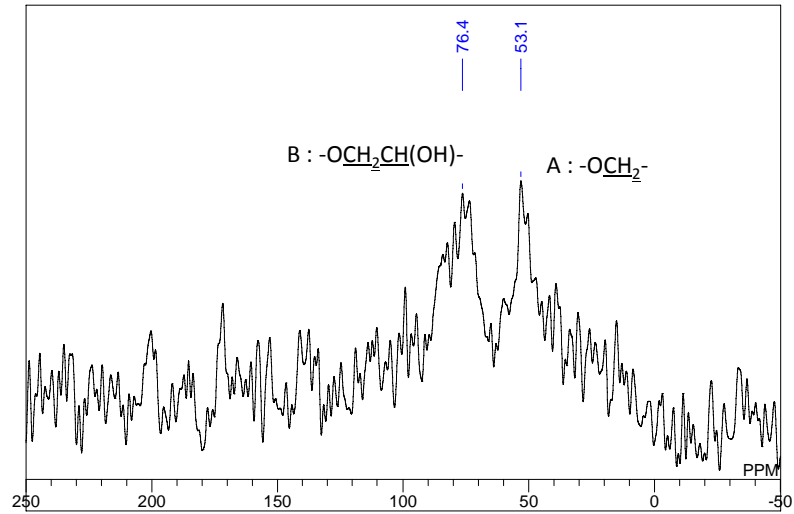
利用企業名	(株)東レリサーチセンター	
利用者部署、氏名	構造化学研究部第2研究室 崎山庸子、三好理子	
連絡先 住所	〒520-8567 滋賀県大津市園山3-3-7	
連絡先 電話番号 Fax、E-Mail	Tel. 077-533-8617 Fax 077-533-8696 E-mail yoko_sakiyama@trc.toray.co.jp, riko_miyoshi@trc.toray.co.jp	
利用課題名	固体 DNP および固体装置による低炭素濃度試料の固体 ¹³ C NMR 測定	
概要	<p>シリカや金属酸化物は表面に存在する水酸基 (-OH) に有機修飾を施して種々の官能基を導入し、親水性・疎水性などの性質を制御する、あるいは反応性官能基を導入することで有機・無機ハイブリッド化合物の架橋成分などとして利用することができる。有機修飾基の化学状態を分析することは、シリカや金属酸化物の物性の制御に役立つが、有機修飾基の含有量は僅かなことが多く、詳細な化学構造解析は困難である。</p> <p>基礎的検討として、多孔性のモレキュラーシーブの表面にグリシジル基を有するシランカップリング剤を導入した試料を用いて、一般的な固体 ¹³C NMR (東レリサーチセンター) および高感度の固体 DNP 装置 (大阪大学 蛋白研) から構造解析を実施した。</p>	
利用実施時期及び期間	2014年9月19日～10月3日	
利用NMR装置	600MHz (超高感度固体 DNP)	
成果の概要	目的	<p>Si、Al を含む金属酸化物の表面に導入した脂肪族炭化水素系の有機修飾成分の固体 ¹³C NMR スペクトルを取得し、化学構造情報を得る。</p> <div style="text-align: center;">  <p>有機修飾成分：</p> </div>

	<p>実験内容</p>	<p>有機修飾成分を含む無機化合物は、まず一般的な固体 NMR 装置で ^{13}C CPMAS NMR 測定を実施した (参考図)。約 300 mg の試料を 7.5mm 径の試料管に充填し、約 10h の測定を行った。有機修飾成分由来のピークが 53ppm、76ppm 付近に観測されたが、S/N 比が低く、ピークの分離が良くないことから、詳細な化学構造情報は得られなかった。</p> <p>DNP 測定用の試料は試料を細かく砕き、バイラジカル TOTAPOL の 20mM 溶液で impregnate して調整した。溶媒には H₂O、d₈-glycerol/D₂O/H₂O = 6/3/1 (w/w/w)、EtOH の 3 種類を用い、下記の条件でそれぞれ DNP 測定を実施した (図 1、2、3)。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・固体 ^{13}C NMR 測定条件 (東レリサーチセンター) <ul style="list-style-type: none"> Probe: Chemagnetics 7.5 B0: 7T (300MHz) Temperature: 295~298K MAS: 4kHz Sequence: CP (ct=2ms, rd=10s) ・固体 DNP ^{13}C NMR 測定条件 (大阪大学 蛋白研) <ul style="list-style-type: none"> Probe: JEOL 3.2 HC DNP-NMR B0: 14.1T (600MHz 1H, 395GHz e-) Temperature: 110~115K MAS: 5~7 kHz Sequence: saturation-recovery-1H-^{13}C CP (ct=2ms, rd=8s) Gyrotron: FU CW VI, V_k/V_a=12kV/ 7.1kV, I_b=85mA
	<p>結果及び考察</p>	<p>図 1 にラジカル水溶液での DNP 測定結果を示す。DNP エンハンスメントは 10%程度と小さかった。水溶液系では低温で氷が結晶化、ラジカルが析出する等により、DNP 効率が低い可能性が懸念された。</p> <p>そこで、EtOH を溶媒として、DNP 測定を実施した (図 2)。EtOH は TOTAPOL の溶解度が高く、また低温でガラスマトリクスを形成することから、DNP 効率の改善が期待されたが、エンハンスメントは 10%程度と小さかった。impregnation のあと、EtOH を揮発させてからパックすると溶媒信号を抑えられた。</p> <p>次に、標準 DNP 溶液であるグリセロール水系溶媒で impregnate し、DNP 測定を実施した (図 3)。グリセロール水系溶媒は、低温でガラスマトリクスを形成できるが、TOTAPOL 溶解度は EtOH よりやや低い。重水素化グリセロールを用いて測定したが、天然存在比の ^{13}C グリセロールの信号が強く観測され、試料由来の信号と重複するため、解析困難であった。</p> <p>DNP エンハンスメントは十分ではなかったが、3.2mm ロータに詰まる試料約 40mg、積算時間 68 分 (図 1)、3.4 時間 (図 2) で有機修飾基由来の小さな信号が確認できた。通常の CPMAS 測定 (参考図) よりも少量の試料、短時間で信号が得られる理由は、磁場の違い (600MHz)、プローブ特有の感度、低温 (110K) の効果、これに DNP エンハンスメント $\epsilon = 1.2$ が総合された結果と考えられる。DNP 測定は標準試料では $\epsilon \sim 8$ を安定に得られており、よい DNP 条件を見つけると、S/N は更に 6~7 倍程度向上できると考えられる。</p> <p>なお、今回の測定では溶媒を変えても DNP 効率に変化が見られないことから、ラジカル分子が有機修飾基の近傍で安定に存在できていないことが懸念された。Al を含む金属酸化物では、ブレンステッド酸点を持つことがラジカルの不安定化に影響している可能性がある。引き続き、無機化合物をシリカに変更し、有機修飾剤の化学構造を変更するとともに修飾量を増やして DNP 測定を実施することを希望する。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見直し</p>		<p>無機試料に含まれる低濃度の有機修飾基成分の詳細構造解析は現時点で困難であり、本技術が確立できると、有機・無機ハイブリッド化合物や樹脂、ゴム材料等の性能・物性向上の開発を加速することができる。</p>

成果公開時期の希望	<input checked="" type="checkbox"/> 即時公開 <input type="checkbox"/> 論文・特許公開後（最大2年後まで）
利用周辺環境に関する希望	なし
その他	（上記の項目以外でご意見等お願いします。）

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。

スペクトルまたは図 の添付欄



参考図 一般的な装置での ^{13}C CPMAS NMR スペクトル
(7.5mm プローブ、約 10h の測定)

k

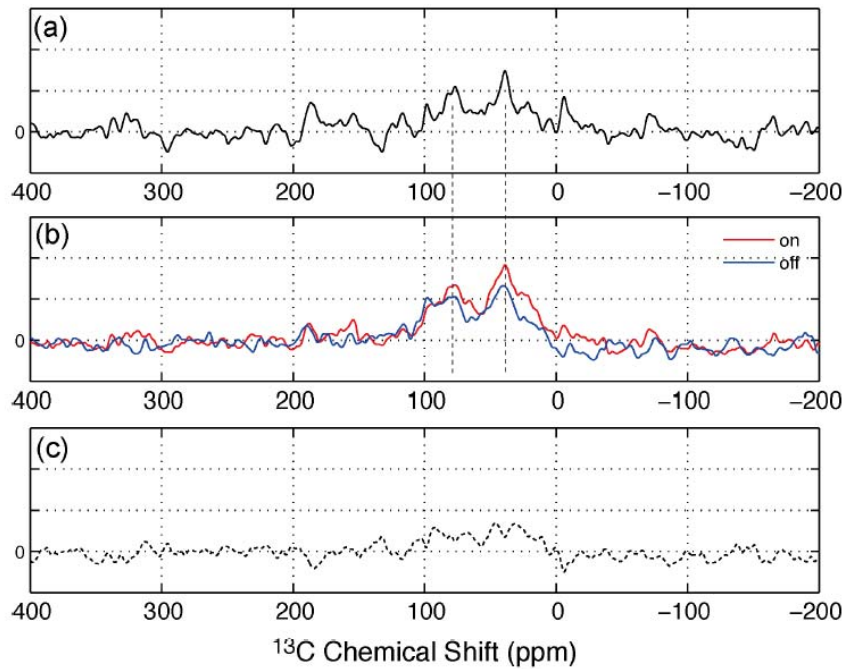


図1 (a)試料 1. のマイクロ波オン信号からバックグラウンド(c)を差し引いたもの。(b)マイクロ波オフ (青) とオン (赤) 信号の重ね合わせ。(c)空のロータで測ったバックグラウンド。全て 512 回積算、繰り返し 8 秒、測定時間 68 分。MAS=4kHz。

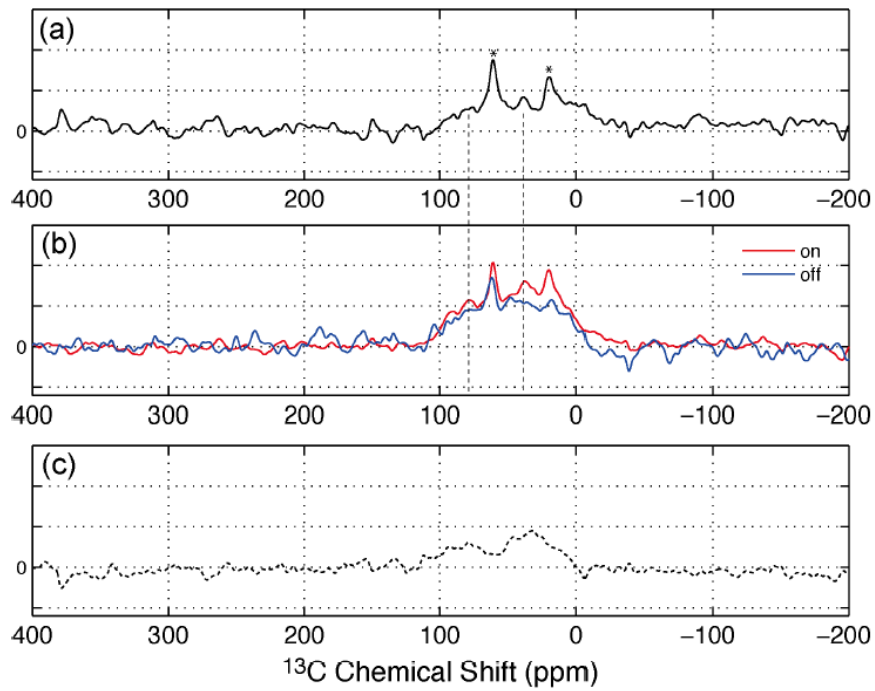


図 2(a) 試料 3. のマイクロ波オン信号からバックグラウンド(c)を差し引いたもの。(b) マイクロ波オフ (青) とオン (赤) 信号の重ね合わせ。(c) 空のロータで測ったバックグラウンド。*はエタノールの信号。全て 1536 回積算, 繰り返し 8 秒、測定時間 3.4 時間。MAS=7kHz。

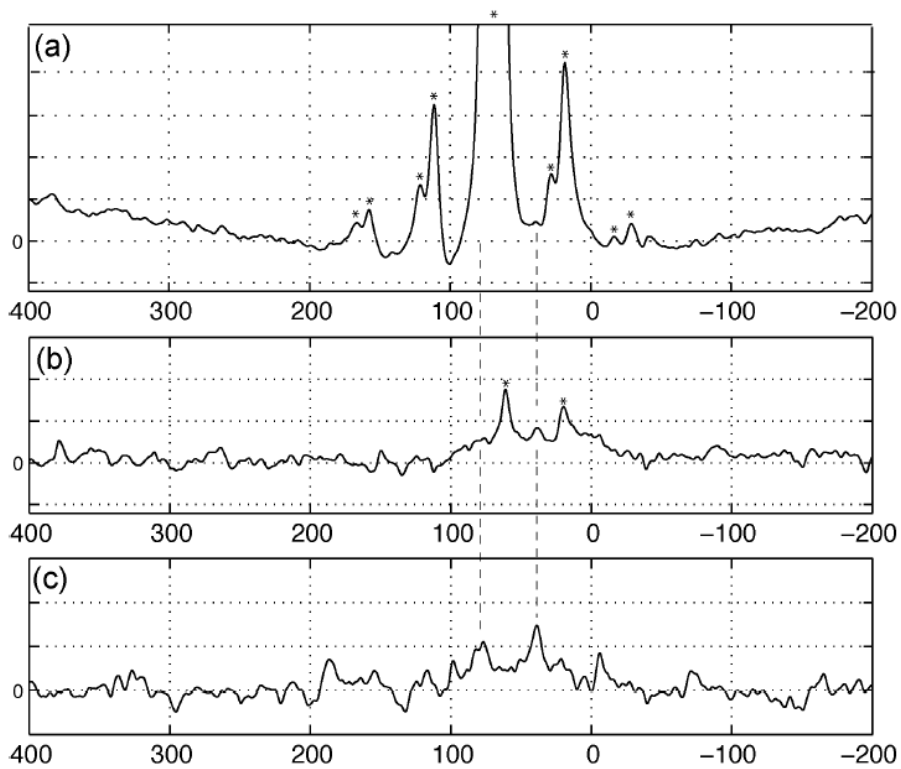


図 3(a) 標準 DNP マトリクスでは天然存在比グリセロールの信号(*)がドミナント。(b)=図 2(a)、(c)=図 1(a)