

強磁場固体NMRの開発とナノ物質・材料研究への応用

強磁場 NMR グループ 清水 禎

1. 研究背景

ガラス、アモルファス材料、ゴム、ポリマー、触媒など実用上重要な非晶質材料は非常に多い。これらの物質は従来の NMR では分析対象になってこなかった。その理由は、従来の NMR では磁場が 10 テスラ (500 MHz) だったために、感度と分解能の点で特別に有利な水素核と炭素核だけに分析対象が限定されていたからである。しかし、磁場が 20 テスラ (900 MHz) を超えると水素核や炭素核以外の元素でも NMR が可能になるので、NMR によってしか得ることができない貴重な情報が強磁場を利用した固体 NMR に期待されている。

これらの材料において性能を従来よりも向上させるためには、原子レベルでの構造解析が必須である。例えば石油やガスの精製などの目的で使われているゼオライトという触媒は、シリコン・アルミ連結数などの局所構造と触媒機能との相関が 20 ~ 30 年前に NMR によって初めて原子レベルで解明された結果、性能が飛躍的に向上した実績がある。当時よりも磁場強度が強い今日では、もっと複雑な材料でも分析が可能となってきている。

構造解析といえば従来は、X 線、電子顕微鏡等が多く貢献してきた。しかしこれらの計測技術はいずれも基本原理として周期性 (原子や分子が一定の順序で整列していること) を利用しているため、結晶性物質には効果的だが非晶質物質には必ずしも万能とは言えない部分がある。すなわち、非晶質物質の中に含まれている周期的な部分には敏感だが、非周期的な部分には鈍感なので、非周期的な構造であることが機能の発現にとって本質的となっている場合等に、核心に迫る情報が得られないことが危惧される。NMR の原理は周期性を利用していないので、非晶質物質の場合であっても、周期的部分とほぼ同程度の情報量を非周期的部分からも得ることができる。

2. 研究目的

本研究の目的は、NIMS が独自開発した世界屈指の NMR 磁石群 (930MHz 磁石 (図 1)、40 T 級ハイブリッド磁石等) と NIMS が開発基盤を持つ NMR 計測技術を結合させて、世界最高性能の NMR システムを開発し、その装置と技術をナノ物質・材料研究に応用し、当該材料分野における重要課題の克服に貢献することである。特に、従来の NMR 技術では測定困難だった四極子核の高分解能測定を実現させ、水素核と炭素核に限定されていた従来の NMR の適用範囲を多くの元素に対して拡大させ、X 線など他の計測技術と相補的な構造解析を確立させる。NIMS 内外の材料開発グループと連携



図 1. 従来技術では葉緑素の Mg - NMR 信号を観測することは不可能だった。NIMS が独自技術で開発した強磁場 NMR 装置により世界で初めて観測に成功した。磁場強度 21.8T (=930MHz) は固体 NMR 装置としては世界最高。

した共同研究を実施し、材料分析における NMR の有効性・独自性を実証すると同時に、ユーザー分野の拡大と技術普及を図りながら人材育成にも務める。

本来 NMR は周期律表の約 90 % の元素に対して分析可能であるにもかかわらず、従来は磁場が低くても分析可能な水素や炭素など主要 3 元素しか対象にできなかった。そのため NMR の有効性は有機物など一部の物質だけに限定的であった。特に全核種のうち約 60% を占める四極子核（酸素、塩素、イオウ、アルミ、ホウ素、カルシウム等々）には、応用上重要な元素が多く含まれているが、これらの元素に対して従来は NMR を利用できなかったために、試行錯誤的な材料開発に頼っていた。

3. 研究の計画

この課題を克服するために本研究では、NMR の強磁場化（四極子核の分解能を改善する原理的にも唯一の方法）、核スピン超偏極技術の高度化（NMR 感度を 3～5 桁向上させる）、NMR プローブを含む分光計技術の高度化（高耐圧・高速回転・高周波対応・超小型化・超低雑音化）等の開発を行う。開発した技術を上記の材料の分析に応用し、機能向上を目指した新規材料の効率的設計に資する。開発した装置は主に NIMS の内部研究用に用いるが他にも国内ユーザーの利用として提供する。

具体的な研究計画は以下である。

- (1) ハイブリッド磁石は、アルミ、ホウ素、臭素等のいずれかの四極子核における高分解能単核 20 kHz 級 MAS スペクトル測定を 19 年度までに実現させる。
- (2) 930 MHz 磁石は、21 年度までに、30 kHz 級 MAS 測定を実現させ、また、観測可能核種の倍増を目指す。
- (3) 核スピン超偏極技術は、表面の吸着物質へ超偏極を転写するための技術を開発する。
- (4) 22 年度までに強磁場 NMR を実用材料の分析に応用し有効性を実証する。

4. 平成 21 年度の成果

- (1) 930 MHz 固体 NMR による葉緑素超分子構造の解明 [1-5]

葉緑素 (BChl-c) は色素増感太陽電池の候補物質の一つである。葉緑素が持つ二つの基本機能（集光機能と発電機能）のうち、集光機能（光子の吸収）については、単体の分子が持つ機能であるが、発電機能（自由電子を放出）については、単体分子ではなく、約 100 個程度の分子が集まった分子集合体（超分子）

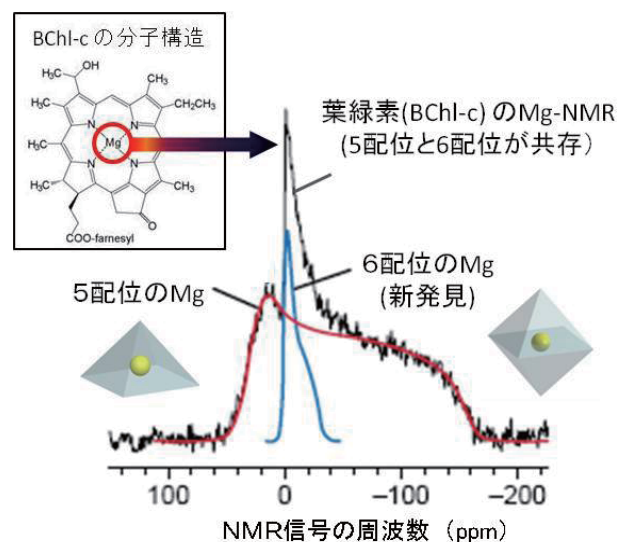


図2. 葉緑素 (BChl-c) の単体分子の構造 (枠内図)、および、生体中と同じ状態 (分子集合体を形成している) で測定した Mg-NMR スペクトル。単体分子では 4 配位しかないが、分子集合体では 5 配位と 6 配位が共存していることが分かった。特に、6 配位の存在は従来の通説を覆す新発見だった。なお、6 番目の配位子は 1 個の水分子であることも分かった。

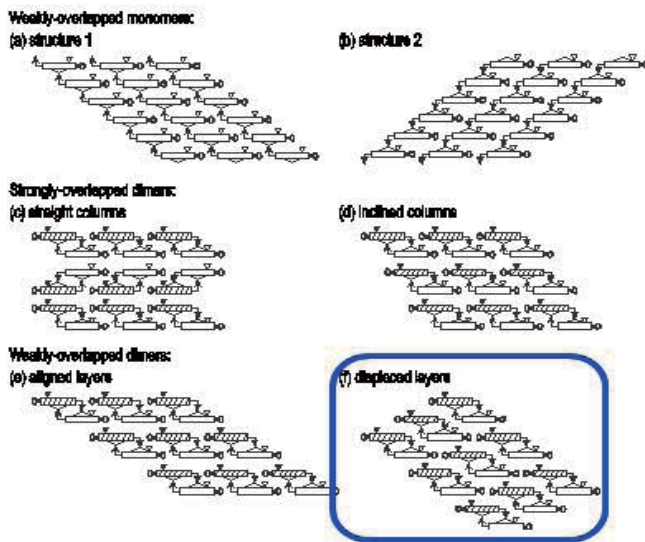


図3. 葉緑素 (BChl-c) の分子集合体の構造は6種類のモデルが提案されていたが、正解が未決着だった。Mg-NMRの結果から青枠モデルだけが正しいことが実証され、30年以上の論争に終止符が打たれた。

になって初めてその機能が発現する。そのため、葉緑素を太陽電池に応用する上で超分子の構造を理解することは重要である。ところが、その構造について6種類のモデルが提案されてきたが、30年以上たった今でも決着していなかった。この超分子の構造を解明するために、葉緑素の Mg-NMR 測定を行った。

葉緑素の分子構造 (図2) は、環状の有機分子の中心に4配位 (陰イオン4個と結合している状態) のマグネシウム原子 (Mg) を1個持つ金属錯体である。MgのNMR測定には20テスラ以上の強磁場が必要で、NIMSが保有する21テスラの固体NMR装置によって、世界で初めて観測 (図2) に成功することができた。特に、6配位の存在は従来の通説を覆す新発見だった。従来ではMgイオンは5配位または4配位しなく、6配位のMgは無いはずだった。今回のNMRの結果は6配位と5配位がほぼ同数存在することを疑う余地無く示している。6配位Mgの存在を説明可能な超分子構造は、従来の6種類の構造モデル (図3) のうち青枠で示した1種類しかあり得ないことを証明することができた。

なお、6番目の配位子は1個の水分子であることもこの実験によって分かった新事実である。すなわち、葉緑素を真空ポンプで引くと、葉緑素から水が出てくるが、その状態で改めてMg-NMRを測定すると6配位の信号だけが完全に消え、5配位の信号が増えることから判明した。超分子構造モデル (f) に水分子が入っていることは、提案当初には想定されていなかった。

葉緑素のMg-NMR信号を観測することは従来技術では磁場が低すぎたために不可能だった。NIMSが独自技術で開発した強磁場NMR装置により世界で初めて観測に成功した。磁場強度21.8T (=930 MHz) は固体NMR装置としては世界最高磁場である。

(2) その他の成果

930 MHz装置では30 kHzのMAS測定に成功した。21年度はAlの測定に応用した研究に応用した。まだ予備的な実験に成功しただけなので、成果がまとまってから別の機会に報告

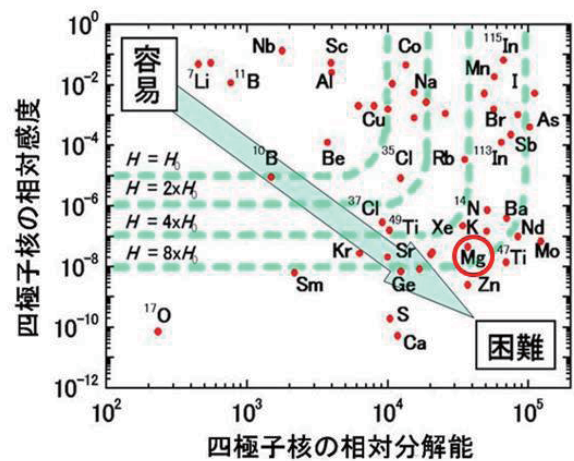


図4. Mgは最高難度の元素 (図3)。930 MHz (=21.8 T) NMR (図4) では見えたが、600 MHz (=14 T) では見えなかった。

する。

核超偏極の転写技術については、リン核とインジウム核の間の転写に成功した。表面に吸着した物質への転写技術へ発展させる研究を引き続き行っている。

5. 今後の方針

非晶質の実用材料と言っても非常に幅広いので、今後は分析対象をある程度絞り込み、選択と集中を測っていきたい。そのことは、技術開発する上でも重要で、目標が次第に高度になってくると、汎用の仕様で作った装置や技術では使い勝手や性能面で必ずしも適切なものとはならない。目標をある程度特化させることによって、技術開発の仕様も詳細に詰めることが出来る。

参考文献

[1] Y.Kakitani, Y.Koyama, Y.Shimoikeda, T.Nakai, H.Utsumi, T.Shimizu, and H.Nagae, "Stacking of Bacteriochlorophyll c Macrocyces in Chlorosome from Chlorobium limicola As Revealed by Intermolecular ^{13}C Magnetic-Dipole Correlation, X-Ray Diffraction, and Quadrupole Coupling in ^{25}Mg NMR", *Biochemistry*, 48, 74–86, 2009.

[2] 柿谷吉則, 池田勇一, 中井利仁, 内海博明, 清水禎, 長江裕芳, “緑色光合成細菌のアンテナ複合体「クロロゾーム」の構造解析”, 第 50 回日本植物生理学, 名古屋大学 (名古屋市), (2009/03/21- 2009/03/24)

[3] クリスティアーナ レベッカ, 青柳志保, 柿谷吉則, 三木健嗣, 小山 泰, 中井利仁, 内海博明, 清水禎, “フェムト秒誘導発光によるカロテノイドの光学禁制 $1\text{Bu}-(0)$, $3\text{Ag}-(0)$ 振電準位と ^{25}Mg -NMR シグナルの線幅を用いたバクテリオクロロフィルの配位状態の決定: LH2 への応用”, 第 50 回日本植物生理学, 名古屋大学 (名古屋市), (2009/03/21- 2009/03/24).