

微結晶粉末の三次元磁場配向を利用した 固体 NMR による化学シフトテンソル解析

Chemical Shift Tensor Analysis of Magnetically Oriented Microcrystal Array by Solid-state NMR Spectroscopy

京大院農 °久住 亮介, 木村 史子, 木村 恒久

Kyoto Univ., °Ryosuke Kusumi, Fumiko Kimura, and Tsunehisa Kimura

E-mail: r_kusumi@kais.kyoto-u.ac.jp

二軸性の微結晶粉末に特殊な動的強磁場を印加すると、微結晶が三次元的に配向した擬単結晶 (MOMA: Magnetically Oriented Microcrystal Array, Fig. 1) が得られる [1, 2]. 特に, L-アラニンの MOMA から単結晶と同等の X 線回折像が得られており [2], 中性子回折も得られている [3].

一方, X 線/中性子線回折と並ぶ有用な結晶構造解析法として, 固体 NMR がある. 固体 NMR では, 個々の原子の周りの電子環境を鋭敏に反映した情報を得ることができる. ただし, そのためには固体 NMR 測定に十分な大きさの単結晶を準備する必要がある.

筆者らはこれまで, MOMA 試料についてマジック角回転 (MAS: Magic Angle Spinning) を行わない条件下での固体 NMR 測定を行うことで, 微結晶粉末からでも化学シフトテンソルの解析が可能であることを例証してきた. Fig. 2 に, 例として L-アラニン MOMA について得られた固体 ^{13}C CP NMR スペクトル [4] を示す. 非 MAS 下にて得られた微結晶粉末のスペクトルでは非常にブロードな共鳴ピークしか得られないが, MOMA 試料では微結晶の三次元配向を反映して高分解能のスペクトルが得られている. また, NMR 静磁場と L-アラニン MOMA の磁化軸のなす角度 (ψ) を変化させて固体 NMR 測定を行うと, 各共鳴ピークの化学シフト値が ψ に依存して系統的に変化することが分かる. この化学シフト値の ψ 依存性について理論式を用いたフィッティング解析を行えば, 化学シフトテンソルを決定することができる. これまでに, L-アラニン MOMA を用いて, 実際に主軸方向を含めた ^{13}C 化学シフトテンソルの決定が可能であることを例証している [4]. さらに, この MOMA を利用した化学シフトテンソル解析手法を固体 ^{31}P NMR にも適用し, フェニルホスホン酸微結晶粉末の化学シフトテンソルの解析にも成功している [5].

本発表では, これまでに得た上記の成果を紹介するとともに, 新たに L-アラニン MOMA の ^{15}N 化学シフトテンソルの解析を試みた結果についても報告する.

参考文献

- [1] T. Kimura and M. Yoshino: *Langmuir*, **21**, 4805–4808 (2005).
- [2] T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino: *Langmuir*, **22**, 3464–3466 (2006).
- [3] F. Kimura, T. Kimura, K. Matsumoto, and N. Metoki: *Cryst. Growth Des.*, **10**, 48–51 (2010).
- [4] R. Kusumi, F. Kimura, G. Song, and T. Kimura, *J. Magn. Reson.*, **223**, 68–72 (2012).
- [5] 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-B5-10 (2013).

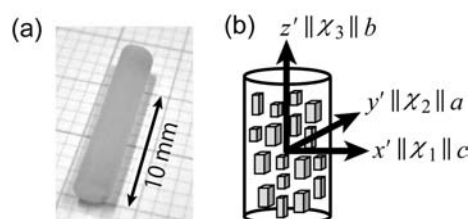


Fig. 1 (a) Photograph of an L-alanine MOMA and (b) schematic of the magnetic and crystallographic axes in the MOMA.

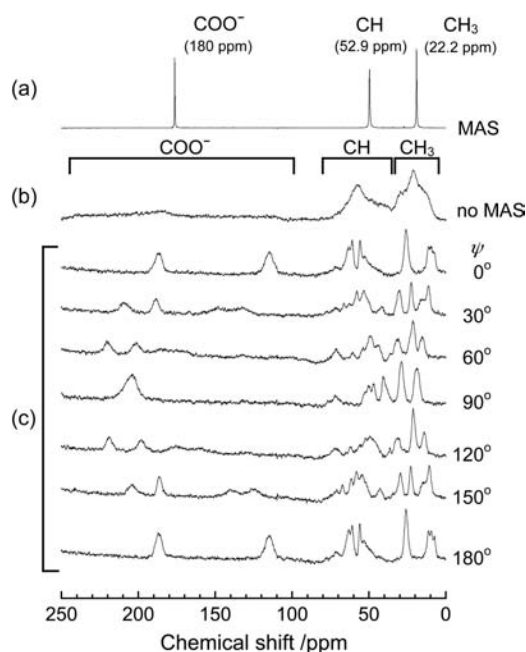


Fig. 2 Solid-state ^{13}C CP NMR spectra of (a) L-alanine powder with MAS, (b) L-alanine powder without MAS, and (c) L-alanine MOMA measured at different angles (ψ) [4].