

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05741

研究課題名(和文) 常磁性固体の分子構造解析のための重水素NMR法の拡張

研究課題名(英文) Extension of deuterium NMR spectroscopy of paramagnetic solids for analysis of molecular structure

研究代表者

飯島 隆広 (IIJIMA, Takahiro)

山形大学・学士課程基盤教育機構・准教授

研究者番号：20402761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)： 固体NMR分光法の中でも重水素核の固体NMRは、固体物質における分子の静的構造だけでなく動的構造(分子運動)を調べるための極めて有力な方法である。しかし、これまでの研究対象は反磁性化合物が圧倒的多数であり、常磁性化合物に対しては、不対電子の影響により測定及び解析が困難となる問題があり、測定法も限定的であった。

本研究では、常磁性固体用重水素NMRの拡張を目的に、2つの新手法を開発した。1つ目は分子運動を活用した化学サイト分離法、2つ目は2次元NMRにおける相互作用分離法である。これらの手法により、重水素核周りの静的・動的局所構造をより正確に調べることが可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では常磁性化合物に対する新規な固体重水素NMR法として化学サイト分離法と相互作用分離法を開発した。測定及び解析の困難さから常磁性固体の重水素NMRによる研究例はこれまで少なかった。本研究で開発した手法は配位高分子や金属タンパク質等の興味ある系における静的・動的局所構造の解析に資する。

研究成果の概要(英文)： Solid state NMR spectroscopy of deuterium nuclei is an indispensable tool for investigating static and dynamic molecular structures of solid materials. Most of deuterium NMR, however, has been applied for diamagnetic solids, because in paramagnetic solids the magnetization suffers from the paramagnetic interaction that affects the measurement and analysis of spectra.

In the present work, we developed two solid-state deuterium NMR methods for paramagnetic solids. One is a method for separating chemically different sites by utilizing molecular dynamics, and the other is a separation method of nuclear interactions in two-dimensional NMR. Using these methods, we can investigate static and dynamic local structures about deuterium nuclei with increased accuracy.

研究分野：物理化学

キーワード：核磁気共鳴 固体 重水素 常磁性

### 1. 研究開始当初の背景

固体 NMR は物質分子の局所構造を非破壊で解析できる分光法であり、登場して約 50 年が経過した現在もまだ新たな測定法の開発が続々と行われている。固体 NMR の中でも重水素核 ( $^2\text{H}$ ,  $I = 1$ ) の NMR は、分子の静的構造だけでなく、秒~ナノ秒程度のタイムスケールの分子運動を調べられる貴重な方法である。重水素 NMR 法は測定対象が反磁性か常磁性により大別でき、これまでの研究の大部分はポリマーやゼオライト等を対象とする前者である。後者は配位高分子や金属タンパク質等の興味ある系があるにもかかわらず、それらを対象にした重水素 NMR 法の研究例は非常に限られている。我々は常磁性化合物の分子構造を重水素 NMR で解析するための一連の手法の開発を目指して研究を推進している。

さて、常磁性体の重水素 NMR では、核スピン相互作用として核四極相互作用に加え、核と不対電子の電子スピンとの磁氣的相互作用(常磁性シフト相互作用)が大きく寄与する。そのため、常磁性体の NMR には通常反磁性体で用いる測定法や解析法が通用しない。常磁性用の重水素 NMR 法は、約 30 年前から基本的なスペクトル測定法や相互作用分離法が徐々に開発され、また、常磁性シフトを正確に見積もるためのスペクトル解析法も報告されている。原理的にはこれらの方法を用いることにより常磁性体の基本的な分子構造は解析可能である。しかしながら、現実的には、常磁性シフト(相互作用定数が電子スピンの空間的位置、スピン状態、 $g$  テンソルの成分に依存する)の寄与によりスペクトル解析が容易でなく、また得られる情報が限られており、詳細な構造を解析するための測定法が希求されている。

### 2. 研究の目的

近年我々は常磁性固体の重水素 NMR において、感度の弱さを補強する手法、および、常磁性効果を除去し簡便にスペクトルを解析する手法を開発した。これらの開発を行う中で、常磁性固体に対しては高強度のラジオ波パルスを照射することが極めて有効であるということを見出した。そこで、本研究ではこの点を突破口にし、重水素核まわりの分子構造を簡便且つ詳細に解析可能とする 2 つの新規な手法の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

まず始めに行うのは照射するパルス・シーケンスの設計である。核スピンの密度行列の時間発展を理論計算し、所望のスペクトルが得られるかを検討する。理論的にうまく動作することが分かれば、反磁性および常磁性のモデル化合物を用いて固体 NMR 測定を行う。得られたスペクトルを数値シミュレーションし、手法の妥当性を検証する。固体重水素 NMR では分子運動の解析も重要であるため、スペクトルの温度変化の実験および解析も行う。

### 4. 研究成果

本研究で開発した一つ目の方法は分子運動を活用した異なる化学サイトの分離方法である。サンプル中に化学的に異なる複数の重水素サイトが存在する場合、各サイトの等方シフトはマジック核回転(MAS)により分解される。また 2 次元 NMR により等方性-異方性の相関スペクトルを得ることも可能である。しかしながら、重水素 NMR で分子運動の解析を行う際は幅広い温度領域で NMR 測定を行うことが多く、この点において MAS よりも static の測定が有利と言える。本研究では static 条件のもと、分子運動を活用して重水素 NMR スペクトルを分離する方法を検討した。

パルス・シーケンスとしては、反磁性および常磁性体に対する重水素 NMR 用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) を採用し、CPMG の 1 サイクル目から whole echo で信号を取り込む (Fig. 1)。この 1 次元の時間領域信号を 2 次元のデータセット  $S(\tau, t)$  に再編する。ここで  $t$  は各 CPMG サイクルにおける信号取得時間、 $\tau$  は最初の  $90^\circ$  パルスから取り込みの CPMG のエコートップまでの時間を表す。Relaxation assisted separation (RAS) と同様に、 $S(\tau, t)$  を  $t$  領域で Fourier 変換し、その後  $\tau$  領域で逆 Laplace 変換 (ILT) を施すことにより 2 次元スペクトル  $I(R_2, \nu)$  を得る (Fig. 2)。ここで  $R_2$  は分子運動の効果を含む緩和速度である。異なる

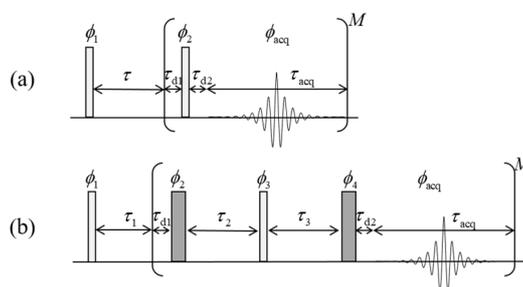


Fig. 1: Pulse sequences of (a) QE-CPMG and (b) PIQE-CPMG.

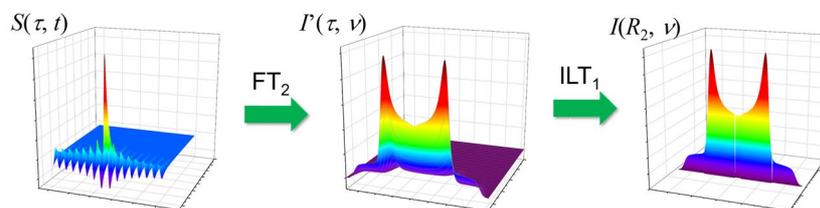


Fig. 2: Schematic diagram of Fourier transform on  $t$  axis, followed by inverse Laplace transform on  $\tau$  axis, for  $^2\text{H}$  NMR CPMG data.

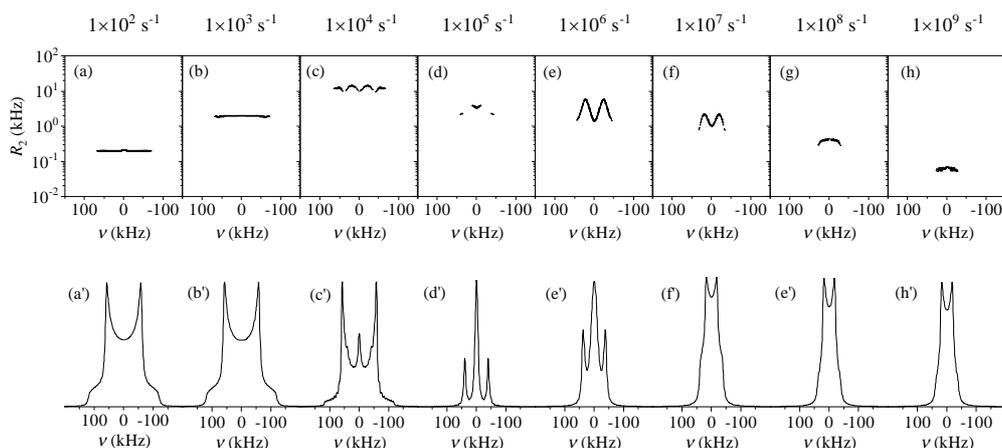


Fig. 3: Simulation of the dependences of (bottom) the  $^2\text{H}$  NMR 1D spectra and (top) the corresponding 2D RAS spectra on  $k$  for the three-site jump.

重水素サイトで分子の運動性に違いがあれば，それによってスペクトルの分離が可能となり得る．

Fig. 3(a'-h') に，重水素 NMR シミュレーション・スペクトルにおける  $\text{-ND}_3$  の 3 サイトジャンプの速度定数 ( $k$ ) 依存性を示す．ほぼ rigid である  $k = 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  の時，スペクトルは幅  $3C_Q/2 = 240 \text{ kHz}$  の粉末パターンを示した．速い分子運動により EFG テンソルは平均化され，異方性は  $(3\cos^2\theta - 1)/2 = -1/3$  にスケールされる． $k = 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  のスペクトルの幅は  $C_Q/2 = 80 \text{ kHz}$  となった．中間の速度領域において， $k$  の増大に伴い信号強度が減少しその後増加するのは exchange broadening ( $k \sim 10^3\text{-}10^4 \text{ s}^{-1}$ ) 及び motional narrowing ( $k \sim 10^5\text{-}10^8 \text{ s}^{-1}$ ) で説明される．Fig. 3(a-h) の重水素 RAS スペクトルは分子運動に基づく磁化減衰の振る舞いをシミュレートしており  $R_2$  に違いがあればスペクトルが分離されることが分かる．

Fig. 4(a) に常磁性の重水素化  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  結晶の 213 K での重水素 RAS スペクトルを示す．この結晶には 2 つの重水素成分(配位水と結晶水)が存在し，通常の 1 次元スペクトル (Fig. 4(f)) ではそれらの両方が含まれているため解析が困難である．RAS スペクトルでは 2 成分が分離された．各成分を取り出したのが Figs. 2(b, d) であり，Fig. 2(c, e) はそれらに対するシミュレーションである 2 種類の  $\text{D}_2\text{O}$  で運動の速度定数が異なっているため，RAS スペクトルで各成分が分離できたのである．

開発した 2 つ目の方法は 2 次元 NMR における核スピンの相互作用

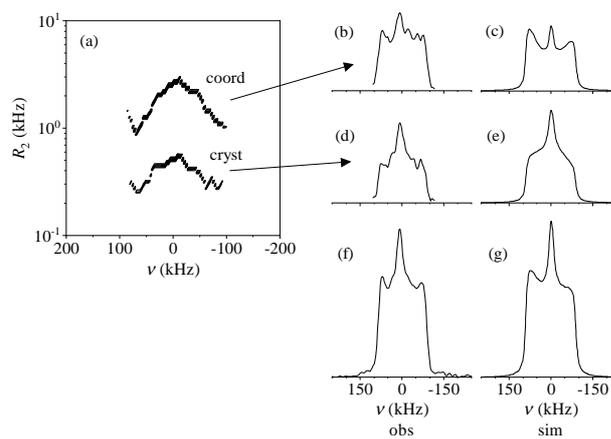


Fig. 4: (a)  $^2\text{H}$  NMR RAS spectrum of  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  at 213 K. (b, d) The two spectral components of (a). (f) The sum of (b) and (d). (c, e, g) The simulated spectra for (b, d, f).

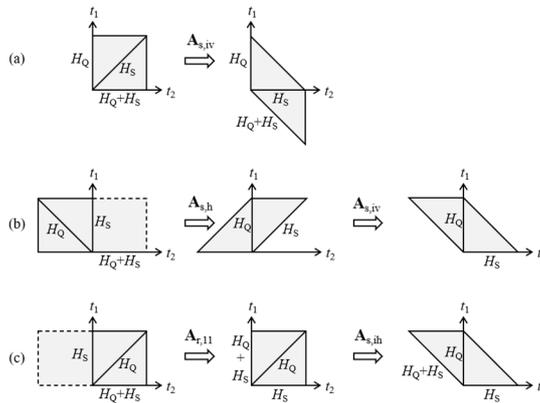


Fig. 5: Schematic diagram of ATs for (a) APIQE, (b) APIQE3-I, and (c) APIQE3-II NMR.

分離法である。常磁性固体の場合、重水素 NMR に主として寄与するのは核四極相互作用 ( $H_Q$ ) と常磁性シフト ( $H_S$ ) である。これらが同時にスペクトルに寄与するため、常磁性体の固体重水素スペクトルの解析は一般に困難である。本研究で相互作用分離に用いるパルス・シーケンスは、以前開発した APIQE シーケンスの他、その改良版である APIQE3-I 及び APIQE3-II シーケンスである。それらのシーケンスを用いて測定した NMR データについて、Fourier 変換の前に affine 変換 (AT) を施す。AT には skew や rotation の操作があり、測定法にあわせて適切な変換を施すことにより  $H_Q$  と  $H_S$  を 2 次元 NMR の 2 つの軸に分離することができる (Fig. 5)。Fig. 5(b, c) では 2 回の AT を行っているが、各 AT は一次変換行列で表されるため変換操作はまとめて 1 回で済み、煩雑にはならない。

Fig. 6 に本手法を反磁性  $Zn(CD_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  および常磁性  $Nd(CD_3CO_2)_2 \cdot 1.5H_2O$  結晶に適用した結果を示す。2 次元スペクトルの  $F_1, F_2$  軸はそれぞれ pure-quadrupole (PQ), -shift (PS) によるスペクトルとなる。そのため、反磁性、常磁

性結晶とも  $F_1$  軸への投影スペクトルは核四極相互作用による Pake-doublet となっている。一方、 $F_2$  軸への投影スペクトルについては、反磁性結晶では常磁性シフトがないため単一ピークであるのに対し、常磁性結晶では粉末パターンが見られる。2 次元スペクトルの等高線の形状から 2 つの相互作用テンソルの相対配向も求められる。

Fig. 7 に本手法を分子運動の検出に用いた結果を示す。常磁性  $CoSiF_6 \cdot 6D_2O$  結晶には  $D_2O$  の  $180^\circ$  フリップ運動と  $[Co(D_2O)_6]^{2+}$  イオンの  $C_3$  軸周りの再配向運動が存在する。308 K ですでに  $D_2O$  は速い  $180^\circ$  フリップ運動を起こしており、図の温度変化は  $[Co(D_2O)_6]^{2+}$  イオンの再配向運動によるものである。形状こそ違うものの、PQ スペクトルの線形変化は Fig. 3(a'-h') と同様に説明される。PQ スペクトルは常磁性シフトの寄与がないため、線形を容易に解析できた。PQ のシミュレーションで見積もられた  $k$  を用い PS のスペクトルを求めたところ、実測と同様の線形が得られた。このように、相互作用の分離により、スペクトル解析を簡便且つ正確に行うことが可能となった。

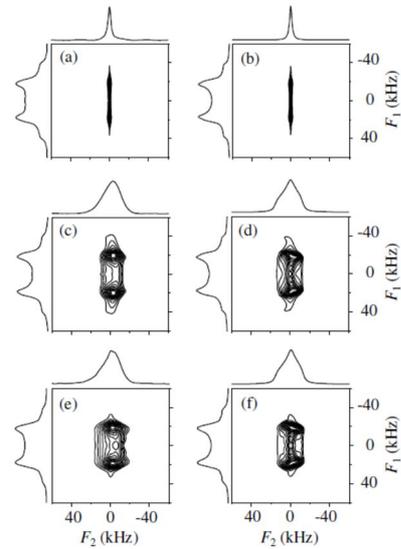


Fig. 6: Separated pure-quadrupole and -shift spectra of (a-b) diamagnetic  $Zn(CD_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , (c-f) paramagnetic  $Nd(CD_3CO_2)_2 \cdot 1.5H_2O$ . (a-d) and (e-f) show the spectra by APIQE and APIQE3-I sequences, respectively. (a, c, e) and (b, d, f) show the observed and simulated spectra, respectively.

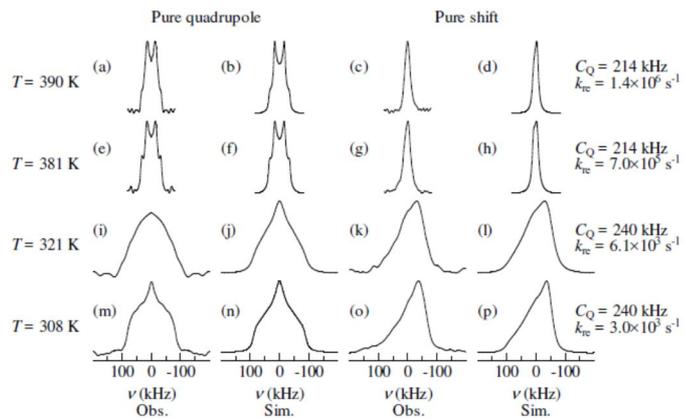


Fig. 7: Temperature dependences of pure-quadrupole and -shift spectra of paramagnetic  $CoSiF_6 \cdot 6D_2O$ .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Iijima, T. Shimizu, A. Goto, K. Deguchi, T. Nakai, R. Ohashi, M. Saito	4. 巻 135
2. 論文標題 47,49Ti solid-state NMR and DFT study of Ziegler-Natta catalyst: Adsorption of TiCl <sub>4</sub> molecule onto the surface of MgCl <sub>2</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 109088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpccs.2019.109088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahiro Iijima, Tadashi Shimizu	4. 巻 91
2. 論文標題 Separation of 2H NMR spectra assisted by molecular dynamics in diamagnetic and paramagnetic solids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solid State Nuclear Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssnmr.2018.03.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahiro Iijima, Tadashi Shimizu	4. 巻 84
2. 論文標題 Deuterium off-magic-angle spinning NMR spectroscopy for pure-quadrupole spectra of paramagnetic solids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Solid State Nucl. Magn. Reson.	6. 最初と最後の頁 234 ~ 241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssnmr.2017.06.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahiro Iijima, Shinobu Ohki, Masataka Tansho	4. 巻 112
2. 論文標題 Separated quadrupole and shift interactions of 2H NMR spectra in paramagnetic solids by asymmetric pulse sequences	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Nuclear Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 101709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssnmr.2020.101709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 T. Iijima, S. Ohki, A. Goto, T. Shimizu
2. 発表標題 Separation of 2H NMR solid-state NMR spectra assisted by molecular dynamics
3. 学会等名 8th Asia-Pacific NMR Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Iijima, T. Shimizu, A. Goto, K. Deguchi, T. Nakai, R. Ohashi, M. Saito
2. 発表標題 47,49Ti solid state NMR and DFT study of Ziegler-Natta catalyst
3. 学会等名 EUROISMAR 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Iijima, Katsumi Senyo, Jun-ichiro Yasuda, Eriko Watanabe
2. 発表標題 CBT Assessment for General Education in Yamagata University: Annual Changes in Academic Ability of Chemistry
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 飯島隆広, 清水 禎
2. 発表標題 分子運動を利用した固体2H NMRスペクトルの分離
3. 学会等名 第57回NMR討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Iijima, Katsumi Senyo, Jun-ichiro Yasuda, Eriko Watanabe
2. 発表標題 CBT Assessment for General Education in Yamagata University: Application to Chemistry
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 飯島隆広
2. 発表標題 固体 <sup>11</sup> B, <sup>23</sup> Na NMRによるポリ酸の分子及び電子スピンの構造解析
3. 学会等名 第61回固体NMR・材料フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takahiro Iijima, Tadashi Shimizu
2. 発表標題 Removal of Paramagnetic Effect on Spectra of Deuterium Solid-State NMR
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Takahiro Iijima, Shinobu Ohki, Masataka Tansho
2. 発表標題 Separated quadrupole and shift interactions of <sup>2</sup> H NMR spectra in paramagnetic solids
3. 学会等名 The joint ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------