

高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム

科学分析支援センター 藤原 隆司

本センターに既存の核磁気共鳴装置(NMR, ブルカー・バイオスピン DRX400)は平成 4 年に設置された装置で、利用実績が高く数多くのユーザーの研究・教育に活用されている。しかし、この NMR は 9.4 テスラ(水素核の共鳴周波数で 400 MHz)と現在の水準では比較的低磁場の超伝導磁石であるため、最新の高い磁場の機種と比べて感度が不足しており、マイクログラム程度の微量な試料での測定は困難な状況である。そのため今日の生命科学や物質・材料科学において必要とされる低濃度での試料測定や分子拡散係数・二次元測定などの多様な使用要望に対応できないのが現状であった。そこで「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」として、平成 20 年度の概算要求に採択され、既設の超伝導磁石にクライオプローブを装着し、高感度化核磁気共鳴分子構造解析システムとして生まれ変わった。これは既存の核磁気共鳴装置に比べて 2 倍程度の磁場強度を持つ超伝導磁石に相当する感度が得られ、低濃度の試料測定が可能となるばかりでなく、通常の試料測定でも測定時間の迅速化をもたらす事が可能なシステムである。

このクライオプローブは近年実用化された核磁気共鳴装置の測定感度向上を狙った製品の中では画期的なものであると言える。クライオプローブはクライオプラットフォームという閉鎖循環冷却システムによって冷却ヘリウムガスを流し、熱雑音を軽減するため RF コイル及びプリアンプを極低温(約 20K)に保っている。これは 1 次チャンバーに圧入されたヘリウムガスが、2 次チャンバーで膨張する際の吸熱を用いて冷却するというシステムである。この低温ヘリウムガス(約 20 K)によって RF コイルとプリアンプを極低温まで冷却している。さらに RF コイルを真空断熱する事で、試料は室温付近の温度で測定することが可能となっている。クライオプラットフォームにおける冷却システムの制御(起動, 停止)は、非常に複雑な操作が必要であるような印象を受けるが(特に一般のユーザーは意識する必要はないが)、ボタン操作のみで冷却, 昇温が可能であり、非常に簡単な操作での制御が可能である。ただし、プローブの取り外しについてはプローブ自身が比較的重量があるため、現状の運用では取り外しはしないことになっている。

このような非常に高度な技術をもって構成されたプローブであるが、測定そのものは通常の手扱いとあまり変化はないので特に意識する必要はない。炭素核の測定に限っていえばクライオプローブの装着されていない 500 MHz 程度の装置と比べて感度では格段の差がある印象である。別世界という表現が正しいであろうか。ただし、磁場強度そのものは 400 MHz のままであるため、分解能については 400 MHz の分解能しか得られないのは仕方のないところである。また、使用しての印象であるが通常のコイルに比べて多少形状が異なるようで、サンプルの高さがあまり低いとロックがかかりにくいという印象があるので注意されたい。

また、本システムを制御するソフトウェアであるが、以前の DRX システム時代の「XWINNMR」に替わって「TOPSPIN」というソフトウェアになった。パルスシーケンスの設定等がより GUI 化されて利便性が増している印象がある。

本システムのプローブは 4 核測定が可能なタイプ(QNP プローブ)であり、水素核(^1H), 炭素核(^{13}C), 窒素核(^{15}N), リン核(^{31}P)が測定可能な核種である。それぞれの核の S/N 比についてはスペック上、以下のような数字であるが、実際はこれらの値以上の S/N 比が得られている。

- 1) 水素核 - 0.1%エチルベンゼン(0.1%EB)で 810:1
- 2) 炭素 13 - 40%p-ジオキサン+60%ベンゼン-d6 で 495:1
- 3) 窒素 15 - 90%ホルムアミド(90%Form)で 56:1

4) リン 31 - 0.00485 M リン酸トリフェニル(TPP)で 315:1



図1. システム全景(高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム)

左から, 分光器, クライオプラットフォーム, 超電導磁石(下部にクライオプローブが装着されている)