

## 「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」の復旧

科学分析支援センター 藤原隆司

表題の「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」は平成4年に設置された既存の核磁気共鳴装置(NMR, ブルカー・バイオスピン DRX400)に, 平成20年度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システムであった. 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となり, 設置後は数多くのユーザーの研究・教育に活用されてきた.

しかし, 平成23年3月11日午後発生した東北地方太平洋沖地震の地震動によって超伝導磁石などが著しく損傷を受け使用不能となった. 残りの超伝導磁石3台(300, 500, 500 MHz)に関しては平成21年度に全て新しい超伝導磁石に更新されていたもので, シムが多少ずれていただけで地震動の大きな影響はなかったのは幸いであった(センターにおける東北地方太平洋沖地震の被害に関しては CACS フォーラム No.2 に詳しく述べてある).

非常に利用者数が多い装置であることや, 上述のように, 高感度測定が可能な本センター唯一の装置であるため, 学長はじめ大学執行部のご配慮, ユーザーの先生方のご尽力のおかげで高感度化核磁気共鳴分子構造解析システムの復旧が学内措置にて行われることが早急に決定された(その後, 政府による復旧予算によって措置されることとなった). ブルカー・バイオスピン社の協力もあって, 平成23年12月にはマグネットの設置が行われ, 新たな超伝導磁石にクライオプローブが接続され「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」が復旧することとなった(センターでの略称は AV400Cryo).

この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 20K)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.

今回導入された分光計は AVANCE III タイプのデジタル分光計であり, 従来の分光器に比べて安定した測定が可能なデジタルロック, 高ダイナミックレンジ, 高デジタル分解能を実現した最新型である. 従来の DRX 分光計に比べるとクライオプローブの性能をさらに発揮することが期待される. また, 超伝導磁石は最新の自己遮蔽マグネットと呼ばれる, 漏洩磁場をキャンセルする構造になっており, 従来設置されていた DRX400 のノンシールドマグネットに比べて漏洩磁場は非常に小さくなっている. 今回設置された超伝導磁石は最新の Ascend400 となっている. 測定・解析プログラムは Topspin Ver.3 となったが, GUI は他の3機種 of Topspin Ver.2 と同様のものを用いており, ユーザーが違和感を抱くことは無いであろう. また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( $^1\text{H}$ ), 炭素核( $^{13}\text{C}$ ), 窒素核( $^{15}\text{N}$ ), リン核( $^{31}\text{P}$ )が測定可能な核種である. 図1に復旧したシステム概観を示した.



図1 復旧した高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム概観

(右:分光器, 中央:超伝導磁石, 左:クライオプラットフォーム)

奥に AV300 の超伝導磁石が見える

また、実際に得られたスペクトルの例として、図 2 に本システムで測定したアルカロイドの一種であるキニーネ (Quinine) の INADEQUATE スペクトルを示した。INADEQUATE とは Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment のアクリムで、 $^{13}\text{C}$  間の結合を観測する測定法である。 $^{13}\text{C}$  間の結合情報からその構造を明らかにすることが可能になる。しかし、 $^{13}\text{C}$  の天然存在比は 1.1% であることから  $^{13}\text{C}$  同士が結合を持つ可能性は 1 万分の 1 程度と極めて低いため、従来の装置では同位体標識を行うか、あるいは非常に高い濃度の試料を用いない限り、実際上の観測は難しい (inadequate, 「不十分な」という意味がこめられている)。しかし、高感度化核磁気共鳴分子構造解析システムでは 30mg 程度の試料を用いて約 15 時間の積算時間 (いわゆるオーバーナイト測定程度) で十分なスペクトルが得られた。このことは生命科学や物質・材料科学において必要とされる低濃度での試料測定や二次元測定などに非常に強力なツールであることがわかる。

最後に、本システムを含む NMR はセンター設置機器の中でも利用者数が非常に多い装置であるが、利用者の皆様のご協力もあって、大きなトラブルもなく利用されてきている。新しい装置についても、末永く使用するために利用者の皆様のご理解とご協力をお願いしたい。

13C INADEQUATE CPQNP  
Quinine 30 mg / 0.75 mL CDCl<sub>3</sub>

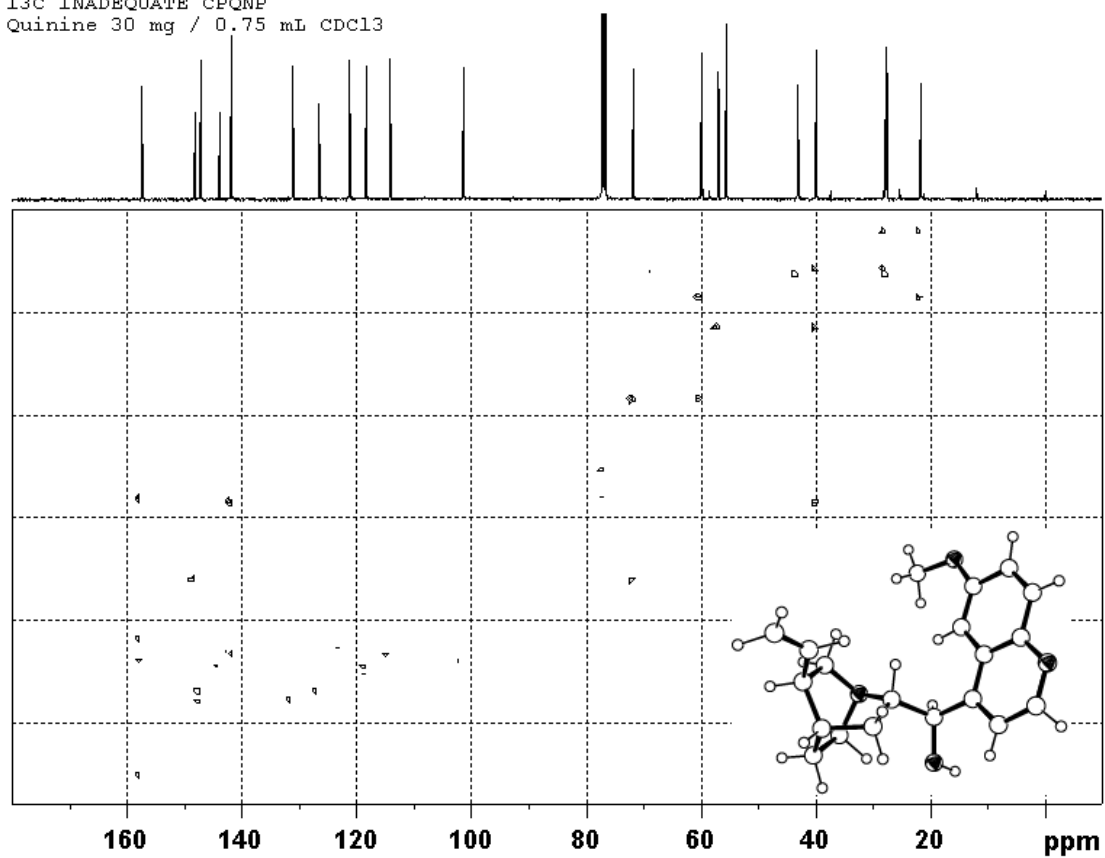


図2 Quinine の INADEQUATE スペクトルと立体構造

(AV400Cryo, 試料: Quinine 30 mg / 0.75 mL CDCl<sub>3</sub>, 積算約 15 時間)