

# キョウメイ



contents

## 「国際度量衡局 (BIPM) に NMR 装置を寄贈」

### JEOL RESONANCE 賞 受賞者インタビュー

若手ポスター賞 第1位 久美屋 雄太 氏 (京都大学大学院 工学研究科)

研究室の紹介 「Hello! Labo」 株式会社東レリサーチセンター

## Information

### NMR (核磁気共鳴装置) 講習会スケジュール

### 天然有機化合物の NMR データベース「CH-NMR-NP」を公開

#### ■ キャンペーンのお知らせ

NMR 測定用溶媒 / NMR 試料管 特別価格キャンペーン

2014 年度パーツカタログ掲載消耗部品 特別価格キャンペーン

#### ■ アプリケーションノート ■

- 固体  $^{13}\text{C}$  化学シフトと  $^{13}\text{C}$   $T_{1\rho}$  緩和時間を利用したビニルエステル樹脂の微視的構造情報の取得
- 知っているのと、ちょっと幸せになれる Delta Tips 「ショートカット編 (1)」
- ESR による活性酸素評価法

## 「国際度量衡局 (BIPM) に NMR 装置を寄贈」

日本電子 フランス法人は、定量 NMR(qNMR) の普及と主たる純度評価手法の確立のため、BIPM\* に 400 MHz の NMR 装置 (JNM-ECS400) を寄贈しました。

BIPM は NMIJ (計量標準総合センター、産業技術総合研究所) との共同合意により、今回寄贈した NMR 装置をもとに新しい研究室を開設しました。



この共同合意は、物質質量諮問委員会 (CCQM) の参加機関である国家計量研究所 (NMI) に対して行っている高純度有機化合物の校正を対象とした国際比較をコーディネーターとしてサポートします。

国際比較と研究所で行われる共同研究の焦点は、広範囲の化合物を対象に 0.1% オーダーの純度測定を実行できる定量 NMR (qNMR) を開発、実践することです。不確かさが小さく、精度の高い qNMR の開発は、効果的・効率的な計量トレーサビリティの基盤と、これからの医薬品および診断検査に関わる分析方法の品質を確保する上で不可欠とされます。

\* 国際度量衡局 (こくさいどりょうこうぎょく、BIPM) は 1875 年、メートル条約成立時に、物理単位および標準の国際的研究、国際比較、運営管理を行うために設立された国際的な研究機関です。BIPM の本部は、フランス・パリ郊外のセーヌ河畔・セーヴルにあり、原器庫には国際キログラム原器が保管されています。

# JEOL RESONANCE 賞 受賞者インタビュー

## 若手ポスター賞 第1位

「ダイヤモンドスピンをを用いた生体内ジャイロセンシング技術の開発」  
久美屋 雄太氏 (京都大学大学院 工学研究科)

## 若手ポスター賞 第2位

「ユビキチン化に伴うタンパク質構造不安定化」  
森本 大智氏 (京都大学大学院 工学研究科)

## 若手ポスター賞 第3位

「MAP キナーゼ p38 $\alpha$  のストレスシグナル伝達機構の解明」  
徳永 裕二氏 (一般財団法人バイオ産業情報化コンソーシアム JBIC 研究所)



JEOL RESONANCE は 2014 年 11 月 4 日～6 日、大阪大学 コンベンションセンターで開催されました最先端の NMR 研究とその応用成果について討議する「第 53 回 NMR 討論会」で、大学や公的機関の若手、企業で NMR を開発または使用する若手を対象とした『若手ポスター賞』の上位 3 名の方に副賞『JEOL RESONANCE 賞』として 1 位 10 万円、2 位 7 万円、3 位 3 万円の賞金と楯を贈呈いたしました。今回、第 1 位を受賞されました久美屋氏にインタビューにお答えいただきました。

### ホッとしました

この度は、JEOL RESONANCE 賞の栄誉を賜り非常に光栄に思います。日頃お世話になっている五十嵐先生、吉成先生、杉先生、外間先輩にこの場を借りて心より御礼申し上げます。この研究では、各分野のエキスパートである先生方から多くのことを学ぶことができました。ときには熱い議論を交わし、刺激あふれる研究ができた本当に素晴らしい経験となりました。今回の受賞の知らせを受けた時は嬉しさとともに、これまで受けた御恩に少しは報いることができたかなと、ホッといたしました。

### 受賞内容について

半導体材料や生体計測用プローブとして注目されている、「ダイヤモンドスピ」を用いた、生体分子の構造動態を計測する手法を開発しました。ダイヤモンド結晶中の格子欠陥である窒素-空孔中心 (NVC) は三重項電子スピンをもち、室温で安定な蛍光を呈します。また NVC の蛍光にはスピン状態との

間に特有のカップリングが存在し、蛍光を通して NVC のスピン状態を計測することが可能です。これにより、シングルスピンレベルの超高感度電子スピン共鳴計測が可能となります。本研究ではダイヤモンドスピンをを用いて、一分子の回転運動やねじれなどの構造変化をリアルタイムで計測する技術の実現を目指し、回転運動の定量計測手法「ナノジャイロセンシング技術」を開発しました。



開発したナノジャイロセンシング技術によって *in vivo*、*in cell* の系においてダイヤモンド粒子の回転運動を高精度 ( $\pm 3^\circ$ ) で計測することに成功しました。

### 自分の教養を高めます (多分)

賞金の一部は、研究でお世話になった方々との宴会代として使わせていただきました。また、教授から、「自分の教養を高めるために使いなさい。」というありがたいお言葉を頂いたので、残りは「書籍など勉学に使わせていただきます。」という回答にさせていただきます。



左から弊社 社長 穴井、森本氏、久美屋氏、徳永氏、プレゼンターの内藤先生 (横浜国立大学)

第 54 回 NMR 討論会は、  
11 月 6 日(金)～8 日(日)千葉工業大学  
津田沼キャンパス (千葉県習志野市) で開催です。  
皆様からのご応募をお待ちしています。

研究室の紹介

Hello! Labo

株式会社東レリサーチセンター（滋賀）

東レリサーチセンター（以下、TRC）は企業、大学などからの依頼を受け、分析・物性評価、調査を行う受託分析企業です。1978年に東レ株式会社の研究部門から独立。そのバックボーンから、得意としているのはポリマーや高分子の分析で、半導体やディスプレイ、プリンター、電池、エネルギー、自動車、工業材料、環境、医薬、バイオなど幅広い分野をカバーしています。

## 研究開発のパートナーとして 最先端のモノづくりを強力にサポート

### 高度な技術で社会に貢献したい

「高度な技術で社会に貢献する」をテーマに掲げ、40年を超える歴史を刻んできたTRC。その技術力は、特に化学分野で高く評価されており、受託分析企業として、製品の製造工程や使用時に発生したトラブルの原因を究明するために、分析依頼を引き受けるほか、研究開発段階からパートナーとして継続的に分析に携わっています。

溶媒に溶けにくいポリマーなどを取り扱うケースも多いことから、固体 NMR が活躍する場面も数多くあります。リチウムイオン電池の分析もそのひとつです。リチウムイオン電池の電極内においては、リチウムはリチウム化合物として存在しています。しかし、劣化すると電子を受け取り金属リチウムとなり、極めて反応性が高く危険なリチウムに変化してしまいます。分析対象がリチウム化合物であるか、金属リチウムであるかを見極めることができるのは固体 NMR だけです。さらに、劣化した成分が何パーセントくらいあるのかという定量的な分析も、固体 NMR の得意分野です。



JNM-ECA600をはじめ、日本電子製 超伝導タイプ NMR 装置 5 台を使用いただいています

もっとも劣化原因の特定は NMR だけではできません。さまざまな分析手法を組み合わせ、負極、正極、セパレーターなどで劣化が進んでいるかを特定します。そのため、TRC では通常は手法ごとに分かれているグループ間と連携を取り、最善の分析メニューを提案しています。

そのほか、TRC では、素材の表面にダイヤモンドのように硬く滑らかな膜をつくるダイヤモンドライクカーボンや、燃料電池に関する分析も多数受託。最先端のモノづくりになくてはならないパートナーとなっています。

### 1 mm HXMAS プローブが切り開いた新しい地平

2012年、TRCは、かねてより NMR の課題だった多量の試料量を必要とする点を克服する外径 1mm の極細試料管を搭載したプローブを導入しました。必要となる試料量は、わずか 0.8  $\mu\text{l}$ と、従来微量サンプル用に用いられてきた 3.2 mm タイプの 49  $\mu\text{l}$ と比較して約 60 分の 1。また、世界最高速（2012年当時）の毎秒 8 万回転を実現\*し、感度の向上と分解能の向上を同時に実現できたことで、分析対象の幅が大きく広がりました。



崎山 庸子 室長  
構造化学研究部 構造化学第 2 研究室

例えば、LED の輝度低下に際して、その原因を究明したいという依頼はこれまで何度もありましたが、LED に使われる部材はどれも量が少なく、NMR で測定するのは困難でした。しかし、1 mm HXMAS プローブが登場したことで、LED の劣化も業務に加えることができるようになりました。「材料によっては表面だけ、局所だけ劣化しているサンプルも多いのですが、1 mm プローブのおかげで、見たいところだけを削り取って分析にかけられるようになりました。私たちにとって極めて大きな前進です」と、固体 NMR を担当する崎山氏は顔を輝かせます。

今後、TRC では、人工透析に用いるポリマーをはじめとする医療系材料や、植物に含まれるセルロースやリグニンなどを原料とするグリーンケミストリーに注力することを計画。新しい分野だけに分析手法もまだ確立していないため、大学などと連携し、評価メニューを共同で開発していきたいとしています。

\*JEOL RESONANCE は、現在までに 0.75 mm の試料管に対応するプローブも開発。試料量 0.29  $\mu\text{l}$ 、世界最高回転速度 毎秒 11 万回転以上を実現しています。



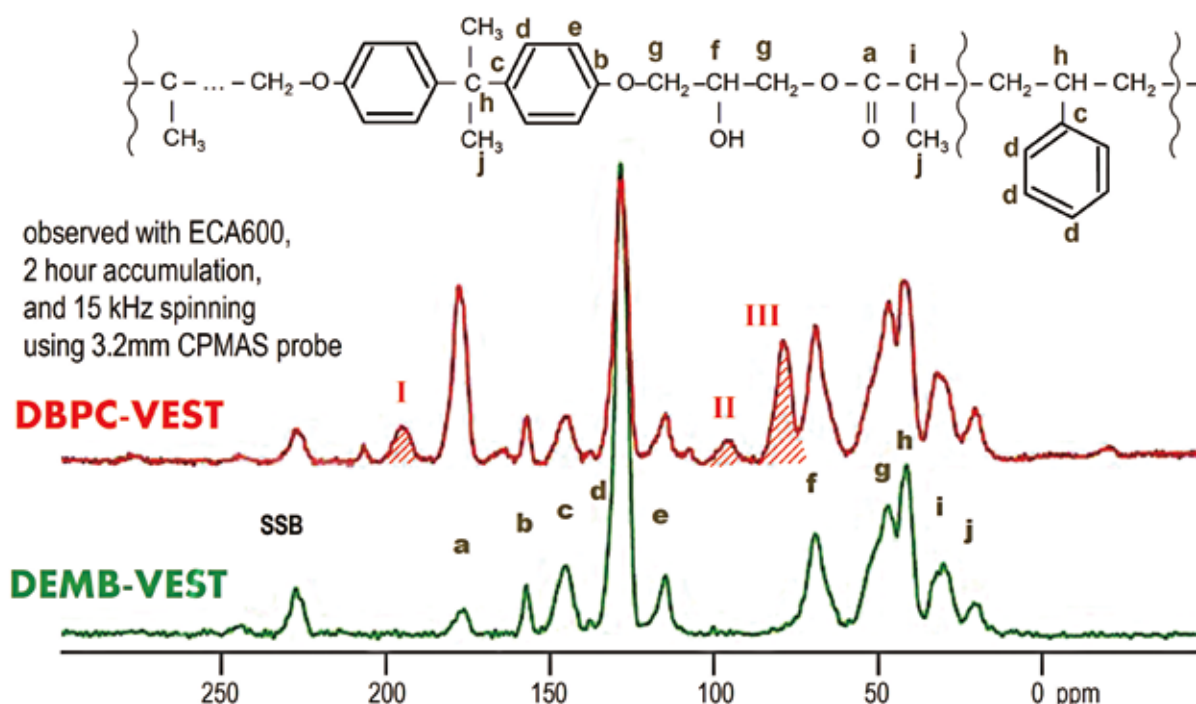
## 固体 $^{13}\text{C}$ 化学シフトと $^{13}\text{C}$ $T_{1\rho}$ 緩和時間を利用した ビニルエステル樹脂の微視的構造情報の取得

電気機器における絶縁・固着部材として用いられるビニルエステル樹脂は高い耐熱性が求められ、その向上に向けて重合反応の改良が試みられています。ビニルエステル樹脂はビニルエステルモノマー (VE) およびスチレンモノマー (ST) の混合物に、重合開始剤を加えることで得られますが、従来の開始剤である AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) や DBPC (1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン) に代えて、アルキルボラン DEMB (ジエチルメキシボラン) を用いたリビングラジカル重合法を用いることで、耐熱性が向上することが見出されました。[1] ここで耐熱性の評価として、熱重量減少温度測定などの巨視的な物性評価が報告されていますが、微視的構造情報の取得は現象の理解およびさらなる改良に重要な役割を果たすと考えられます。以下では、異なる重合開始剤を用いて生成したビニルエステル樹脂の微視的構造の違いを、 $^{13}\text{C}$  NMR を用いて調べた研究を紹介します。[2]

※実験結果は(株)日立製作所様および(株)日立パワーソリューションズ様と協力して得られたものです。

下図に、開始剤を DBPC として生成したビニルエステル樹脂 DBPC-VEST、開始剤を DEMB として生成したビニルエステル樹脂 DEMB-VEST に対する  $^{13}\text{C}$  CPMAS 固体高分解能 NMR スペクトルを示します。DBPC-VEST、DEMB-VEST とともにほぼすべての  $^{13}\text{C}$  共鳴線が硬化物の推定構造の炭素核に帰属されます。

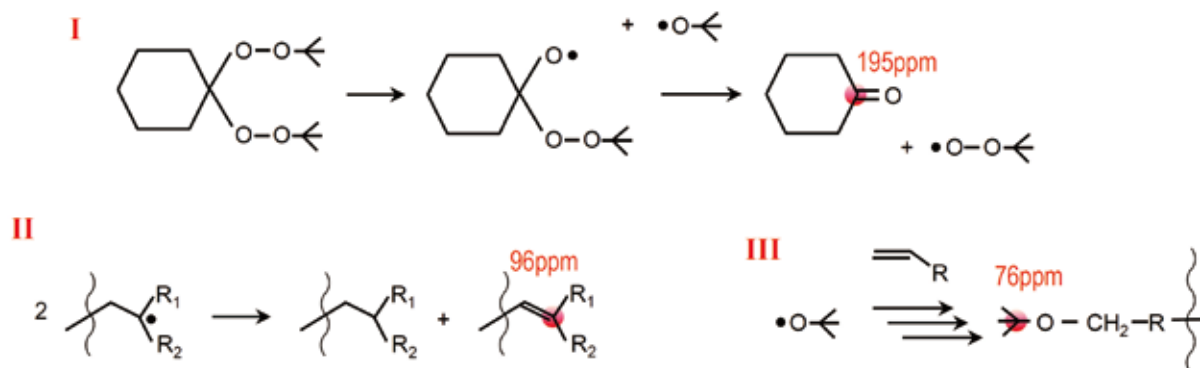
### $^{13}\text{C}$ CPMAS spectra



[1] 村木孝仁・天羽悟・師岡寿至・香川博之・相馬憲一, 「ネットワークポリマー」 34(4), 178-184 (2013).

[2] 梶原ゆり・村木孝仁, 「ネットワークポリマー」 35(4), 161-166 (2014).

その一方でDBPC-VESTでは、DEMB-VESTにおいて検出されたピークに加え、3種類のピーク(I、II、III)が検出されています。これらのピークは、DBPCの分解反応(I)、不均化反応(II)、重合付加反応(III)に由来する生成物のピークであると考えられます。[2] 特に不均化反応(II)に関しては、DEMBを用いて硬化した樹脂の方がDBPCを用いて硬化した樹脂よりも熱重量減少温度が高い[1]ことから、反応由来の末端二重結合がDEMB-VESTで少なくなっていることがスペクトルに現れています。



物質の硬さなどを反映する微視的パラメータである $^{13}\text{C}$   $T_{1\rho}$ (回転系における縦緩和時間)を測定した結果を右の表にまとめます。[2] 表より、DBPC > AIBN > DEMBの順におおむね $^{13}\text{C}$   $T_{1\rho}$ が著しく減少していることが分かります。一般に $^{13}\text{C}$   $T_{1\rho}$ は照射したスピノックRF磁場強度(ここでは30 kHz)程度の速さの微視的分子運動が多く存在すれば、速やかに緩和が起り、その値が小さくなります。表より、DEMB-VESTにおいて、この程度の遅い運動がより頻繁に発生していると言えます。

炭素#	化学シフト (ppm)	$T_{1\rho}$ ( $^{13}\text{C}$ ) (ms)		
		DBPC-VEST	AIBN-VEST	DEMB-VEST
a	178.0	11.5	30.4	10.2
b	157.1	58.1	29.1	11.5
c	144.4	31.8	21.9	8.2
d	128.1	8.5	6.4	1.6
e	114.7	—	5.1	2.4
f	68.7	4.7	4.6	0.7
h	46.1	10.1	9.6	2.9
i	31.0	16.1	12.9	5.1
j	19.7	16.5	13.6	6.0

また、 $T_{1\rho}$ は微視的構造の情報として架橋密度と相関を持っています。すなわち、架橋密度が高いほど $T_{1\rho}$ (や $T_2$ )は短くなります。[3] 上の表はDBPC < AIBN < DEMBの順に架橋密度が高くなっていることを示唆し、ガラス状態からゴム状態への転移温度(ガラス転移温度)がこの順に高く、またゴム状態での貯蔵弾性率も高いとした物性評価の結果[1]と一致しています。このようにNMRは巨視的な物性評価と整合性のある結果を示します。

以上より、NMRは巨視的な測定で見出された物性が発現している原因を、微視的構造から解明する可能性があり、得られた知見はさらなる材料・物質開発にフィードバックするのに有効であると言えるでしょう。

[3] 福森健三, 「豊田中央研究所R&DLレビュー」 28(2), 11-22 (1993).

知っている、ちょっと幸せになれる

# Delta Tips

NMDT\_0005

## ショートカット編 (1)

140121-1

NMR data processing software

# Delta

NMR Software

v5.0



### < ショートカットキーで作業効率アップ! >

Deltaでは様々なショートカットキーが利用できます。ショートカットキーを普段から使い慣れている人や、同じ作業を繰り返す人は、特定のショートカットキーを覚えておくと作業効率が向上します。ショートカットに対応している場合、対応したキーは各メニューの右側に記載されています。

※ 全ての動作にショートカットキーが対応しているわけではありません。

^は[Ctrl キー]を意味します

対応するショートカットキー

よく使うショートカットを集めたマウスパッド差し上げます。





## 核磁気共鳴装置 講習会スケジュール

弊社では製品をご導入いただいたお客様に装置の性能をフルに発揮していただけるよう定期的に講習を行っております。お客様の多様なニーズに合うように豊富なコースが準備されており、効果的に必要な知識・技能を修得していただくことができます。

- 場所：日本電子株式会社  
本社・昭島製作所 開発館
- 時間：9：30～17：00

### 講習会のお申込み

JEOL RESONANCE ホームページ内、NMR 講習会のページからお申込みください。

<https://www.j-resonance.com/support/nmr/schedule/>

### JEOL RESONANCE

#### 販促チーム

TEL 03-6262-3575

Email [jri-training@j-resonance.com](mailto:jri-training@j-resonance.com)

## Information

### キャンペーンのお知らせ

#### NMR測定用溶媒／NMR試料管 特別価格キャンペーン

日本電子ではNMR装置をご使用のお客様を対象に<NMR測定用溶媒>と<NMR試料管>を特別価格(最大35%OFF)にてご提供するキャンペーンを実施しています。

#### 2014年度パーツカタログ掲載消耗部品 特別価格キャンペーン

日本電子製品ご使用のお客様に日ごろのご愛顧に感謝をこめて各種電子顕微鏡・質量分析装置・核磁気共鳴装置・蛍光X線分析装置の消耗品カタログ掲載品を特別価格(最大15%OFF)にてご提供するキャンペーンを実施いたします。

期間:2014年12月1日(月)  
～2015年2月27日(金)

\*キャンペーンの併用はできません。

詳細は、弊社ウェブサイトをご覧ください。

<http://www.j-resonance.com/>

## NMR 定期講習 日程のお知らせ

2015年1月～6月

### 初級コース

NMR ビギナーズコース	(1日)	5/7(木)
構造解析初級コース	(1日)	5/8(金)
定量 NMR (qNMR) ビギナーズコース	(半日)	2/19(木)、6/11(木)

### 基本コース

溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.4)	(2日間)	2/4(水)～2/5(木) 4/21(火)～4/22(水) 6/2(火)～6/3(水)
溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.5)	(2日間)	1/14(水)～1/15(木) 3/4(水)～3/5(木) 5/20(水)～5/21(木)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.4)	(1日)	2/6(金)、4/23(木)、6/4(木)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.5)	(1日)	1/16(金)、3/6(金)、5/22(金)
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.4)	(2日間)	3/12(木)～3/13(金)
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.5)	(2日間)	3/18(水)～3/19(木)

### 応用コース

TOCSY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	2/27(金)
NOESY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	2/13(金)、6/24(金)
qNMR コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	2/20(金)、6/12(金)
多核 NMR 測定 コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(2日間)	1/22(木)～1/23(金) 5/14(木)～5/15(金)
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.4)	(1日)	4/17(金)
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.5)	(1日)	4/15(水)
固体緩和時間測定&ROSY コース (Delta Ver.5)	(1日)	3/20(金)

### メンテナンスコース

メンテナンス コース (Delta Ver.4)	(1日)	6/17(水)
メンテナンス コース (Delta Ver.5)	(1日)	6/19(金)

- \* 初級コースは座学みの講習です。装置に依存しないので、JEOL 以外の装置のユーザの方や装置をお持ちでない方も、ご参加いただけます。
- \* 溶液 NMR 基本 1st コースでは、Delta の使い方の説明と実習を行います。
- \* 溶液 NMR 基本 2nd コース・応用コース・固体コースは、溶液 NMR 基本 1st コースを受講された後からのご参加をお勧めします。
- \* コース名に (Delta Ver.4&Ver.5) とあるものは、Ver.4 と Ver.5 の講習を合同で行います。
- \* 講習内容について詳しくは、別紙の「NMR 定期講習会のご案内」をご参照ください。



## 天然有機化合物の NMR データベース 「CH-NMR-NP」を公開

「CH-NMR-NP」は、早水紀久子先生 (NMRDBTech 社) が 2001 年からの長きに渡って精力的に作り上げられた、天然有機化合物の NMR データベースです。

今回、早水先生の御厚意により、弊社ウェブサイト上で無償公開させていただき運びとなりました。すべての機能をご利用いただくには、弊社ウェブサイトでのユーザー登録 (無料) が必要です。

### <CH-NMR-NP システムのご紹介>

天然有機化合物の  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR データベース「CH-NMR-NP」は、主要な研究論文誌に 2000 年から 2014 年春の間の発表されたデータから中心に編集しました。すべての炭素に  $^{13}\text{C}$ -NMR シフトが与えられていること、 $^1\text{H}$ NMR データが付記されていることを原則としています。文献から収録した天然物化合物と、SDBS-NMR から選んだ関連化合物 926 件とを合わせて、およそ 30,500 件が収録されています。

© 早水紀久子