

6. 研究内容及び成果

はじめに

本研究の目的は、アモルファス試料や不溶試料においても化学分析が可能な NMR 法を活用して、硫黄原子で構成する、ゴムの架橋構造を分子レベルで解明できる分析手法を確立することである。市販品や従来型の NMR 装置では、硫黄原子を観測することは、ほぼ不可能である。硫黄原子は硫黄 33 安定同位体を有しており、理論上、NMR 測定は可能である。しかしながら、低い天然存在 (0.75%) とラーモア周波数 (38.35 MHz at 11.74 T) の影響を受け、硫黄 NMR の信号強度は極端に低くなる。プロトンと比べると相対感度は 1/172,000 程度であり、限られた実験時間内ではプロトンと同程度の SN 比を得ることは不可能である。また、硫黄 33 安定同位体は核スピン数が 3/2、つまり、四極子核 (核スピン数が 1/2 よりも大きい核種の総称) であり、その固有の四極子モーメントは $-5.5 \times 10^{-26} \text{ Q/m}^2$ と非常に大きい。従って、四極子モーメントと分子内の電場勾配の間で生じる四極子核相互作用が大きくなり、得られる NMR スペクトルの線幅は広がることが予想される。例えば、18.8 T (800 MHz) の磁場強度で硫黄 NMR 測定を実施したと仮定すると、硫黄 NMR スペクトルの線幅は 10 MHz 以上に広がることが判明している。なお、通常の NMR 装置の観測幅は 100 kHz 程度であることから、硫黄 NMR 法の難易度は非常に高いことが容易に想像できる。

本研究における最大の成果は、線幅の広い硫黄 NMR スペクトルにおいても、磁場掃引法と無磁場固体 NMR 法を活用することで、硫黄 NMR 信号の観測が可能であることを実証した点である。特に無磁場固体硫黄 NMR 法は有益であり、今後の硫黄 NMR 法の主要な測定方法になり得ることが期待される。本報告書では、ゴムの架橋構造におけるモデル化合物 (有機硫黄化合物) を測定対象とした、世界初となる無磁場硫黄 33 固体 NMR 法の測定並びに解析結果について報告する。

実験

無磁場硫黄 NMR 法: 図 1 (a) に本研究で使用した無磁場固体 NMR 装置 (高知大学医学総合研究棟 411 号室) を示す。無冷媒型クライオスタットを活用して、試料温度を 10 K から 300 K まで調整することが可能である。図 1 (b) にゼロ硫黄 NMR に特化した自家製 NMR プローブを示す。粉末試料をポリエチレン製試料管に封入し、フィリングファクターを向上させるため銅コイル (直径 0.5mm) を直接試料管に巻き付け共鳴周波数を調整した。試料毎にコイルの巻き数は異なるが、共鳴周波数を 20MHz から 30MHz の間に設定した。

測定試料: 硫黄 NMR の信号強度を向上させるため、測定試料中の硫黄原子に対して高濃度の硫黄 33 安定同位体を標識することは重要である。ポリスルフィド結合のモデル化合物である 99%硫黄 33 安定同位体標識の硫黄原子 ($[^{33}\text{S}]\text{-}\alpha\text{-S}_8$) は 富士フィルム和光純薬から購入し、精製を行わずにそのまま使用した。ジスルフィド結合のモデル化合物である硫黄 33 安定同位体標識ジスルフィドジベンジル ($[^{33}\text{S}]\text{-dibenzyl disulfide}$) は、東京工業大学の高田十志和教授並びに中菌和子特任助教より提供していただいた(8.本助成金による主な発表論文 4 と 6 参照)。

量子化学計算: 全ての量子化学計算は Gaussian03W を用いて計算をした。初期座標は X 線構造解析の結果を活用し、basis set は 6-311++G** と cc-pVTZ を使用した。計算結果 (atomic unit) から電場勾配テンソル (frequency) への転換は文献 (発表論文 3 と 6) に記載した方法で行った。

結果と考察

図 2 に、(a) $[^{33}\text{S}]\text{-dibenzyl disulfide}$ と (b) $[^{33}\text{S}]\text{-}\alpha\text{-S}_8$ の無磁場固体硫黄 33NMR スペクトルを示す。ジスルフィド結合のモデル化合物である前者では、一本のシャープな信号を得ることができた。前述した通り、硫黄 33 安定同位体は大きな四極子相互作用を示すことから、静磁場で測定した NMR スペクトルの線幅は数 MHz 以上に渡り広がることが予想される。ここでは、外部磁場であるゼーマン相互作用の大きさと四極子相互作用の大きさは同程度であるため、もしくは前者が僅かに大きいため、NMR 遷移に必要な核スピンによるエネルギー分裂は両者の大きさに依存し、非常に複雑 (広幅) な線形になる。一方、無磁場 NMR 法では、ゼーマン相互作用は存在せず、四極子相互作用のみでエネルギー分裂を誘発するため、非常にシャープな信号を得ることが可能である。無磁場固体 NMR 法は古典的な分析手法であるが、硫黄 NMR 法の応用例は皆無であった (本研究成果が世界初の業績である)。ポリスルフィド結合のモデル化合物である後者では、4 本のシャープな信号を得ることができた。硫黄原子 ($\alpha\text{-S}_8$) は八員環であるが、環中心に対称面が存在するため、非等価な硫黄サイトは 4 つである。無磁場硫黄 NMR 法で

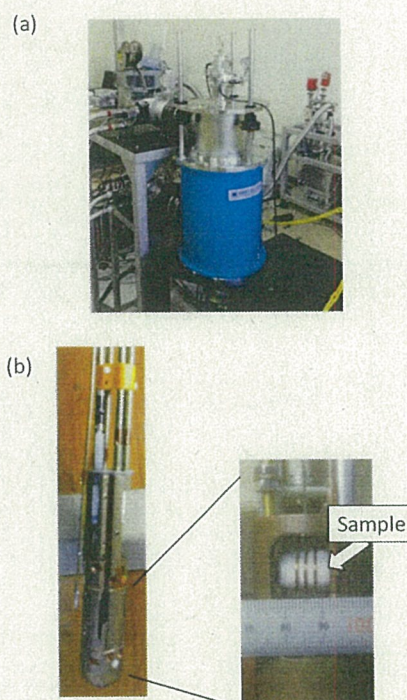


図 1 本研究で使用した (a) 無磁場固体 NMR 装置と (b) 固体 NMR プローブ

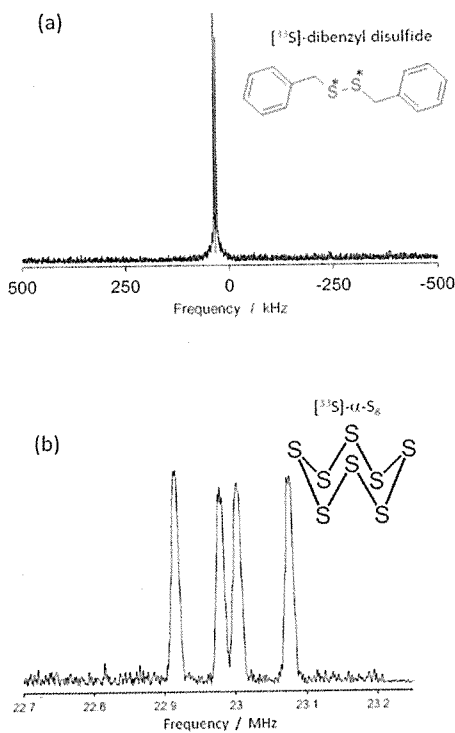


図2 (a) $[^{33}\text{S}]$ -dibenzyl disulfide
と (b) $[^{33}\text{S}]$ - α - S_8 の無磁場硫黄 33
固体 NMR スペクトル

は、それぞれの信号がシャープであることから簡便にサイト分離が可能である。

無磁場 NMR 法におけるピーク位置は、四極子周波数 (quadrupolar frequency) と呼ばれている。四極子周波数は基底状態の電子状態を反映するパラメータである。化学シフト値と同類のパラメータであり、未知の官能基の同定に有効である。なお、無磁場硫黄 NMR 法の文献は皆無であり、膨大なデータベースが存在するプロトンやカーボン NMR 法のような、化学シフト値と官能基の相関等の報告例はない。従って、ゴムの架橋構造を解明する前に、上記モデル化合物等を活用して、スルフィド結合の四極子周波数と官能基の相関を理解することが必要不可欠である。また、図 3 に $[^{33}\text{S}]$ -dibenzyl disulfide の四極子周波数の温度依存性を示すが、測定温度によって四極子周波数の値は、大きく異なることが知られている。従って、共通の測定温度で計測した四極子周波数を使用して、モデル化合物の測定結果を比較検討する必要がある。例えば、140 K では、四極子周波数は低い値から、モノスルフィド結合→ジスルフィド結合→ポリスルフィド結合の順番であることが判明した。例えば、140 K で 24.42 MHz の周波数に無磁場硫黄 NMR の信号を検出した場合、その試料にはジスルフィド結合が存在することを意味し、ポリスルフィド結合由来である、同温度における 23.3~23.1 MHz の四極子周波数に対して明確に区別することができる。各温度における、これらデータベースを活用することで、任意の温度において四極子周波数からゴムの架橋構造を推定することは十分に可能である。

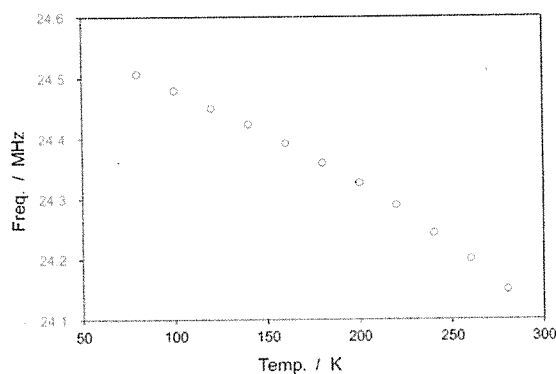


図3 温度に対する $[^{33}\text{S}]$ -dibenzyl
disulfide の四極子周波数の変化

一般に、四極子周波数は下記の式で表すことができる。

$$\nu_Q = 3C_Q \sqrt{1 + \eta_Q^2/3} / 2I(2I - 1) \quad [1]$$

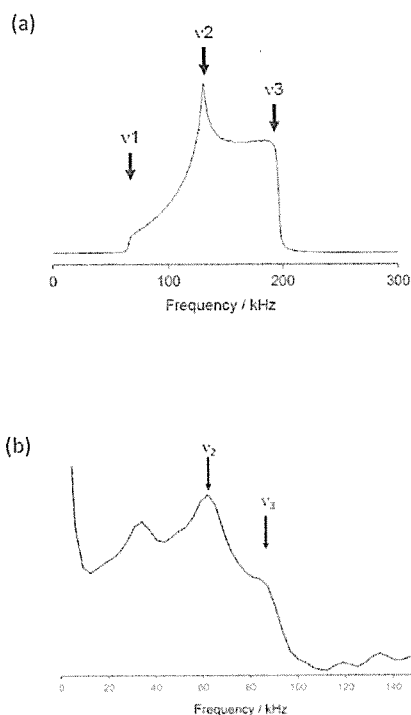


図4 2D nutation echo 法における (a) シミュレーションの結果と (b) ^{33}S -dibenzyl disulfide の投影 NMR スペクトル

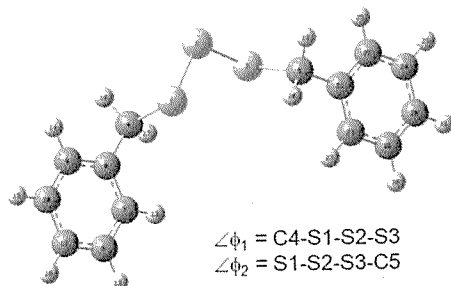
ここで、 C_Q と η_Q はそれぞれ四極子結合定数と非対象因子であり、 I は核スピンの数である。一般に、硫黄原子や酸素原子などの四極子核を測定対象とする NMR 法から得られるパラメータは C_Q と η_Q である。式[1]から、無磁場 NMR 法から両パラメータを得ることは理論上不可能であることが判明する (二つの変数に対して、実験で得られるパラメータは一つであるため)。1989 年に G. S. Harbison らは無磁場 NMR から C_Q と η_Q を得る手法 (2D nutation echo 法) を発表した。2D nutation echo 法はスピネコー法の最初のパルス長を変数とする 2次元 NMR 法であり、 t_1 軸の投影スペクトルを解析して C_Q と η_Q を得ることができる。図 4 (a) に 2D nutation echo 法で得られる投影スペクトルのシミュレーションを示すが、ピーク位置 (v_2) とショルダーの位置 (v_3) から、 C_Q と η_Q を算出することが可能である。図 4 (b) に ^{33}S -dibenzyl disulfide の 2D nutation echo 法の結果を示すが、解析により、200 K において $C_Q = 46.8 \text{ MHz}$ と $\eta_Q = 0.48$ を得ることができた。同様に、 ^{33}S - $\alpha\text{-S}_8$ においても、140 K において $C_Q = 45.2\text{--}45.7 \text{ MHz}$ と $\eta_Q = 0.30$

-0.49 を得た。

本研究では、無磁場硫黄 NMR 法と 2D nutation echo 法を活用した、スルフィド結合に関与する硫黄原子の NMR パラメータを報告した (発表論文 3,4,6-8)。これら NMR パラメータは、今後のゴムの構造解析に重要なデータとなり得るが、まだ硫黄 NMR パラメータと架橋構造の三次元立体構造の相関は明らかになっていない。最後に、量子化学計算を用いて、架橋構造の多種多様な立体構造に対する硫黄 NMR パラメータの変化量を報告する。図 5

(a) に計算に使用したトリスルフィド結合を有するモデル化合物 (トリスルフィドジベンジル) を示す。具体的には、架橋構造に関与する硫黄原子の二面角 (ϕ_1 と ϕ_2) を $\pm 10^\circ$ の範囲で人工的に可変させ、それぞれの構造において C_Q と η_Q を計算で求めた。図 5 (b) に二面角の変化に対する S1 硫黄原子の C_Q 値の変化を示す。これは一部の結果ではあるが、二面角と硫黄 NMR パラメータの間に明確な相関が存在することが明らかになった。詳細は割愛するが、硫黄原子 2 と硫黄原子 3 の二面角に対しても同様に C_Q 値は大きく変化した。従って、硫黄原子の C_Q 値から、それぞれの二面角、つまり、架橋構造の立体構造を推測することは十分に可能である。硫黄 NMR パラメータを算出することは初めての試みであったが、硫黄原子は架橋構造に直接関与し、なおかつ、二面角に対して C_Q 値などの代表

(a)



(b)

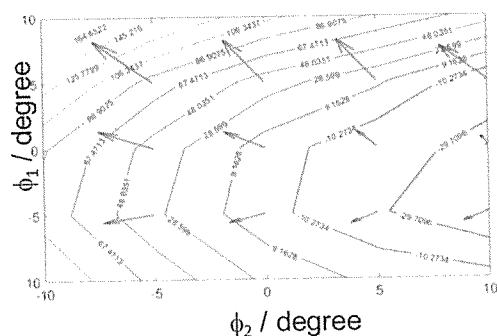


図5 (a) 量子化学計算に使用したトリスルフィド結合モデルと (b) 二面角に対する C_Q 値の変化量

的な NMR パラメータは相関を示すことから、ゴムの架橋構造を分子レベルで解明するためには、無磁場硫黄 NMR 法は最適な分析手法である。

まとめ

無磁場硫黄 NMR 法を用いて、ゴムの架橋構造に向けたモデル化合物 (有機硫黄化合物) の硫黄 NMR パラメータを算出した。検出したピーク位置から四極子周波数を算出し、各官能基の四極子周波数を解析・比較した。そして、化学シフト値と同様に、スルフィド結合の硫黄数や官能基を同定することが可能であることを実証した。また、四極子周波数は測定温度に大きく依存するため、官能基の同定には測定温度を統一することを提唱した。更には、2D nutation echo 法を用いて、各モデル化合物の C_Q と η_Q を得ることができた。最後に、量子化学計算法を活用して、 C_Q や η_Q が架橋構造に対してどのように変化するかを調べ、例えば、 C_Q 値から架橋構造に関与する硫黄原子の二面角、つまり、架橋構造の三次元立体構造を推測することが十分に可能であることを証明した。

謝辞

本研究は、公益財団法人江野科学振興財団の研究助成により実施されたものである。また、硫黄 33 安定同位体標識有機硫黄化合物を提供して頂いた東京工業大学の高田十志和教授並びに中園和子特任助教に深謝する。