

1P051

動的核分極 NMR 法を用いた大きさの異なる ベシクル表面での水の流動性の解析

(北大・院総化^{*}, 北大・院理^{**}, JST さきがけ^{***})

○近藤僚太^{*}, 景山義之^{***}, 武田定^{**}

Rheology of water on vesicular surface as studied by DNP-NMR

(Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.^{*},

Faculty of Science, Hokkaido Univ.^{**}, JST PRESTO^{***})

○Ryota Kondo^{*}, Yoshiyuki Kageyama^{***}, Sadamu Takeda^{**}

[背景と目的]

核磁気共鳴(NMR)は、有機化合物の構造決定や分子の運動情報など様々な情報を与えてくれる測定法の一つである。しかし、IR や ESR などの他の分光法と比べると、感度が低いという欠点がある。そこで、動的核分極 NMR(Dynamic Nuclear Polarization NMR; DNP-NMR)が近年注目を浴びている。DNP-NMR は、静磁場下でゼーマン分裂した核スピンと電子スピン間の交差緩和を利用して、核スピンの分極を大きくする方法であり、電子スピン共鳴マイクロ波の照射下で、ラジカル分子近傍の核磁気共鳴シグナルを増強させる。このため、位置特異的な NMR シグナルを得ることもできる。この DNP-NMR を用いることで、様々な界面に存在する水の性質の解明が行われてきた。

本研究では、Fig.1 に示すように、両親媒性ラジカル分子(1)と卵黄レシチン(2)からなる混合ベシクルの分散水を対象にした DNP-NMR 測定を行い、大きさの異なるベシクル表面での水の流動性の違いについて検討したので報告する。

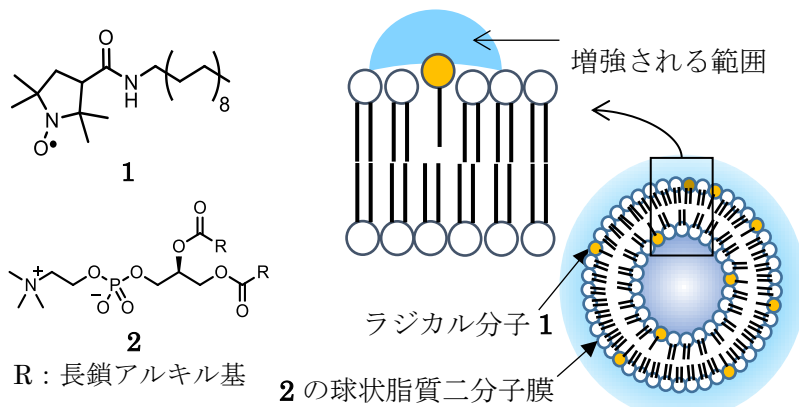


Fig. 1. 模式図

[実験方法]

1 と 2 の混合物(モル比 1 : 50)に水を加えて、超音波照射を行い、220 nm のメンブレンフィルターに通すことでラージベシクル(LV)分散液を得た。また 1 と 2 の混合物(モル比 1 : 50)に水を加えて、ボルテックスミキサーで攪拌することでジャイアントベシクル(GV)分散液を得た。それぞれの分散液をキャピラリーチューブに入れ、その上にフッ素系不活性液体を注ぎ蓋をした。これらの試料に対して ESR 測定を行った後、共鳴するマイクロ波を照射しながら ¹H 核の DNP-NMR 測定を行った。

[結果と考察]

動的光散乱粒径分布計測の結果、LV の直径は 300~500 nm、GV の直径は 6~10 μm であった。ESR 測定結果を Fig.2 に示す。ラジカルの回転運動の異方性から、ラジカル分子は束縛された環境、つまりベシクルの膜に埋め込まれていることが分かる。g 値はともに 2.006 であった。

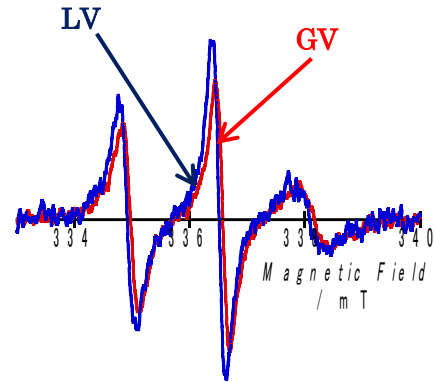


Fig. 2. 1 の ESR スペクトル (青: LV 分散液, 赤: GV 分散液)

DNP-NMR スペクトルを Fig.3 に示す。NMR シグナル増強度は、マイクロ波の出力に応じて上昇した(Fig.4)。マイクロ波を照射しているときの NMR スペクトルピークの積分値は、照射していない時に比べ、LV 分散液では最大 29 倍、GV 分散液では最大 48 倍大きくなった。縦緩和時間(T_1)もマイクロ波の出力に応じて上昇した。

NMR シグナル増強度は次の式で表すことができる。^[1]

$$E = 1 - \zeta f s \left| \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \right|$$

ここで、 E : 増強度、 ζ : カップリング因子、 f : 漏れ因子、 s : 飽和因子、 γ : 磁気回転比である。 ζ はラジカル分子と水分子の間の磁気双極子相互作用の変動の相関時間と関係しており、 ζ が大きいほど水の流動性が高い。DNP による NMR シグナル増強度と T_1 のマイクロ波出力依存性から、LV 分散液と GV 分散液の磁気双極子自己緩和速度定数(k_o)と磁気双極子交差緩和速度定数(k_p)を求め、 ζ を求めた。いずれの分散液においても、相関時間は 100 ps 程度であった。スペクトルのマイクロ波出力依存性をより詳細に解析することで、LV 周りの水と GV 周りの水の流動性(運動性)の違いを明確にしていく予定である。

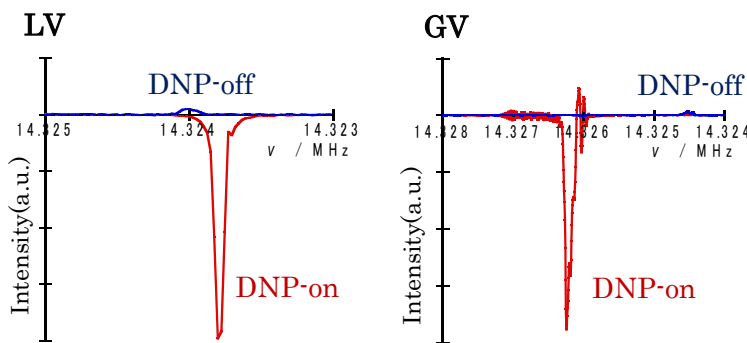


Fig. 3. 水の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(青)と DNP で増強された水の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(赤)

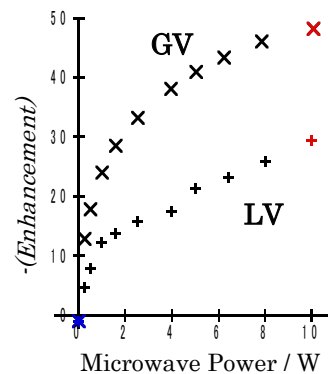


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ の増強度のマイクロ波出力依存性

[1] Songi Han et al., Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 74, 33-56 (2013).