解説

イオン交換基礎シリーズ(1)

ソフト/ハードポリマーのナノスケール構造と
ダイナミックスの解析評価への NMR 方法安藤 勲*, 山根 祐治, 小泉 聡
松井 政徳, 黒木 重樹東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 国際高分子基礎研究センター
〒152-0033 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(受理日: 2003 年 3 月 5 日)

要 旨

ゲル、液晶などのような高い分子運動性を有するソフトポリマーおよび運動性の低いハードポリマーは様々な分野で優れた機能材料と利用され、益々高い機能を有するソフト/ハードポリマーの設計および開発が期待されている。これらを大きく推進するためには物性・機能と密接な関係があるナノスケール構造とダイナミックスを高い精度で解析することは重要であるために、現在これに応える方法論として高性能化された NMR がある。本総説では、このような状況を踏まえて、NMR 法の中でも高分解能固体 NMR、磁場勾配 NMR および三次元画像 NMR (NMR 顕微鏡) はソフト/ハードポリマーのナノスケール構造とダイナミックスを高精度で解析評価できる方法論を紹介する。

1. はじめに

ゲル、液晶などのような高い分子運動性を有するソフトポリマーは様々な分野で優れた機能材料と利用されている。また、固体のような運動性の低いハードポリマーも同様に優れた機能材料と利用され、広い分野にわたっている。益々高い機能を有するソフト/ハードポリマーの設計および開発が期待されている。これらを大きく推進するためには物性・機能と密接な関係があるナノスケール構造とダイナミックスを高い精度で解析することが必務である。これに応える方法論として高性能化された NMR がある。NMR 法の中でも高分解能固体 NMR、磁場勾配 NMR および三次元画像 NMR (NMR 顕微鏡) はソフト/ハードポリマーのナノスケール構造とダイナミックスを高精度で解析評価できる方法論として注目されている。本誌では、これらの方法の原理について述べるより、むしろソフト/ハードポリマーのナノスケール構造とダイナミックスを高精度解析評価した先端の研究を紹介する。紙数の制限から原理・技術については参考文献にあげた NMR 百科辞典¹⁾、NMR 年鑑²⁾、単行本^{3,4)}、総説⁵⁻⁷⁾などを参照してほしい。

2. ソフトポリマーの NMR 解析

ソフトポリマーの範疇に入る高分子としてゲル、液晶が代表例としてあげられる。先ず、これらのゲルおよび液晶の拡散過程の研究に応用した磁場勾配 NMR 法を紹介する。

2.1 拡散過程の研究に応用された磁場勾配 NMR 法

¹H パルス磁場勾配スピンエコー (pulse field-gradient spin-echo: PFGSE と略記) NMR 法⁶⁾では、核磁気的な励起状態に標識された分子が移動する平均距離の時間変化を測定するために自己拡散係数 D を決定できる。 D の測定には、スピン-スピン緩和時間 T_2 を求めるために開発されたスピンエコー (spin echo: SE と略記) 法が基本となる。SE 法では、 $\pi/2-\tau-\pi$ のパルス系列が用いられ、最初の π パルスから 2τ 後に FID 信号の位相が再びそろって、磁化のエコー信号が観測される。磁場勾配 G がある場合、エコーシグナル強度は次式で表すことができる。

$$\frac{A(\delta)}{A(0)} = \sum_i f_i \exp(-D_i k) \quad (1)$$

* Corresponding author

E-mail: iando@o.cc.titech.ac.jp

ここで、拡散係数 D_i の核の分率を f_i とした。詳しくは総説を参照されたい⁸⁾。

2.1.1 ゲル中のプローブ分子の拡散過程

ポリマーゲルは固体、液体、気体という一般的な物質の状態と異なる特殊な形態で存在する。今回紹介する有機溶媒で膨潤するポリスチレン (polystyrene: PS と略記) ゲルは、イオン交換樹脂、カラム、触媒の支持体、固定化酵素、Merrifield のペプチド固相反応場として利用されている。これらの物性や機能の発現は、網目鎖の構造やダイナミクス、網目鎖と溶媒分子またはプローブ分子との分子間相互作用、さらに、これに関連した高分子ゲル中のプローブ分子の拡散過程と密接な関係がある。一般に、固相反応の反応速度は、反応基質の拡散速度に密接に関係していると言われている。反応基質の拡散速度は、溶媒の拡散速度、マトリックス高分子の構造とダイナミクス、ポリマーネットワークのサイズ、反応基質の濃度と反応温度に依存する。固相反応場中の溶媒分子と反応基質の拡散過程を私共の研究室で自作した非常に強い磁場勾配 (最大 22 T/m, 市販品は数 T/m) を発生できる磁場勾配ユニットを付属した NMR 分光器により明らかにした例を紹介する⁹⁾。

MPS (Merrifield polystyrene network) ゲル中の溶媒 (DMF 及び THF) の自己拡散係数 D と自己拡散の活性化エネルギー E について、体積膨潤度 Q ($= V_{\text{swollen}} / V_{\text{dry}}$, V_{swollen} : 膨潤ゲルの体積, V_{dry} : 乾燥ゲルの体積) 依存性及び温度依存性を明らかにした。Fig. 1 に、MPS ゲル中の DMF の D と E を Q に対してプロットした結果を示す。 D が Q の減少に対して減少していることから、網目サイズが小さくなるほど DMF 分子と PS 網目鎖間との衝突頻度が上がり、DMF 分子の並進拡散が抑制されることが理解できる。また、DMF の E は $Q > 2.0$ においては Q にほとんど依存しないが、 $Q < 2.0$ では、 E は Q の減少とともに増加することから、網目サイズが小さいと PS 鎖と DMF 分子との分子間相互作用が無視できなくなることがわかった。さらに、 $Q < 2.0$ において、PS 側鎖のクロロメチル基置換率が MPS ゲル中の DMF の D に影響を及ぼすことがわかり、溶媒分子と PS 鎖との相互作用を考慮する必要があることが示唆される結果も得ている。

MPS ゲル中のアミノ酸 (反応基質) の拡散過程について同様に解析した。MPS ゲル中のアミノ酸分子の拡散係数は測定タイムスケールにおいて、多成分の拡散成分が存在し、ジビニルベンゼン (DVB と略記) 1 mol% で架橋された MPS ゲル中では 60%, DVB 2 mol% で架橋された MPS ゲル中では 80% の遅い (平均化された) 拡散成分が存在することがわかった。遅い拡散成分は、PS 鎖近傍を移動し、PS 鎖と相互作用をしている Boc-Phe 分子を反映し、その他の速い拡散成分は PS 鎖との距離の違いにより決まり、比較的束縛を受けてない Boc-Phe 分子の拡散成分を反映したものと考えられる。また、拡散係数の分

Fig. 1 50°C における MPS ゲル中の溶媒 DMF の拡散係数 (●) および拡散の活性化エネルギー (□) の体積膨潤度 Q の依存性

Fig. 2 MPS ゲル (溶媒 DMF- d_6 : $Q = 2.45$) 中の Boc-Gly (濃度 10%) の拡散係数 (●) と遅い拡散成分の分率 (■) の温度依存性, および MPS ゲル ($Q = 1.5$) 中の Boc-Gly (濃度 10%) の拡散係数 (○) と遅い拡散成分の分率 (□) の温度依存性

布は高分子ゲルの不均一性も反映していると考えられる。

Fig. 2 に $Q = 1.50$ と $Q = 2.45$ の MPS ゲル中において、Boc-Gly の遅い拡散成分の D と割合を温度に対してプロットした結果を示す。

PS 鎖とアミノ酸分子との特別な相互作用が拡散係数の分布を生み出すのであれば、温度依存性が現われてもよいが、これら拡散成分の割合は、温度依存性 (30°C~50°C) が確認されなかった。やはり、高分子ゲルの不均一性を反映して D の分布が現われたものと考えられる。Boc-Trp, Boc-Phe 及び Fmoc-Phe についても同様の実験を行ったが、遅い拡散成分の割合は、MPS ゲルの Q が同等の場

Fig. 3 30°CにおけるMPSゲル（溶媒 DMF- d_6 : $Q = 2.45$ ）中の Boc-Gly（濃度 10%）の遅い拡散成分の分率の磁場勾配パルス間隔 Δ 依存性

合、これらのアミノ酸で相違はなかった。ただし、遅い拡散成分の D 値の大きさについてはアミノ酸の種類に依存した。

MPSゲル中の Boc-Gly 分子は、PS鎖近傍を拡散したり、PS鎖から離れ、溶媒で囲まれた領域を拡散したりするので、Boc-Gly 分子の外部環境は時々刻々と変化している。このような場合、拡散時間をコントロールすることによって、異なった D 値及び D の分布を得ることになる。 Δ が大きい時、つまり拡散時間が長い場合、プローブ分子は観測時間内に長い行程を通るため、異なった外部環境を通り抜け、得られる D はより平均化されたものとなる。このような背景から、MPSゲル中の Boc-Gly の遅い拡散成分の割合は、拡散時間 Δ に依存する。Fig. 3 に 30°C において、遅い拡散成分の割合を Δ に対してプロットした結果を示す。

このグラフから、遅い拡散成分の割合が Δ の増加とともに、増加していく様子がみてとれる。 $\Delta = 5$ ms の時、遅い拡散成分の割合はほぼ 0 である。このタイムスケールでは、MPSゲル中のほとんどの Boc-Gly 分子が、観測時間内に移動する距離が異なっている。 $\Delta = 10$ ms の時、遅い拡散成分の割合は 60% である。このタイムスケールでは、MPSゲル中の約 60% の Boc-Gly 分子は、観測時間内に移動する距離が等しいが、残りの 40% はより長い距離を移動していることになる。 $\Delta = 30$ ms では、MPSゲル中の 80% の Boc-Gly 分子は、観測時間内に移動する距離が等しいが、残りの 20% はより長い距離を移動している。 $\Delta = 50$ ms になると、拡散成分は 1 成分となり、MPSゲル中のほとんど全ての Boc-Gly 分子が観測時間内に移動する距離が等しくなる。これらの結果は、高分子ゲルの不均一性及び PS鎖近傍と PS鎖遠方（溶媒が過剰な領域）とでは溶質の拡散速度が異なることを反映したもの

であると考えられる。

プローブ分子を t 時間拡散させて測定した自己拡散係数 D と拡散距離 z との関係は次式のようにになる。

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt \quad (2)$$

$\langle z^2 \rangle$ は t 時間後の z 方向への自乗平均拡散距離である。今回の測定において t は Δ として良い。MPSゲル ($Q = 2.45$) 中の Boc-Gly について、 $\Delta = 5, 10, 30, 50$ ms の時、 $\langle z^2 \rangle = 0.86, 1.63, 4.58, 7.32 \mu\text{m}^2$ であった。自乗平均拡散距離の計算をすることは、得られた D がどの程度の大きさのドメインサイズを反映したものなのかを理解するうえで非常に重要なことである。

2.2 高磁場勾配 NMR 解析システムを応用した棒状ポリペプチド液晶のミクロスケール動的構造の三次元評価の高度化

長い n -アルキル側鎖を有するポリペプチドは、低い温度において側鎖はトランスジグザグの形態で結晶し、一方主鎖は α -ヘリックスをとる。温度が上昇すると側鎖結晶は融解しサーモトロピック液晶を形成する。このような液晶状態で α -ヘリックス主鎖は拡散するのか？ さらに、リオトロピック液晶状態ではその拡散はどうか？ 拡散するとしたら主鎖と平行方向と垂直方向では拡散速度が異なるのかについての知識はゼロに等しいのが現状で、液晶高分子の分子設計をするためにもこのような拡散過程の知識は必務である。そこで、この問題を開発した高磁場勾配拡散 NMR 解析システムを応用して解明している例を紹介する¹⁰⁻¹³⁾。

分子量の異なるポリ (γ -ベンジル L-グルタメート) (PBLG) (Mw: 7,000, 30,000, 130,000) のベンジル基を n -ドデシルアルコールでエステル交換して調製したポリ (γ - n -オクタデシル L-グルタメート) (POLG) の鎖長 L は約 30, 200, 890 Å、直径 b は 10 Å となる。POLG を 1,2-ジクロロエタンに 20% の濃度で溶解し、NMR の磁場の中で高配向度 $S = 0.85$ の磁場配向フィルムを得ることができる。磁場勾配は超伝導磁場の方向に印加されているので、POLG 磁場配向フィルムを適当な方向に置くことにより、 α -ヘリックスに平行方向の拡散係数 ($D_{\parallel}$) 及び垂直方向の拡散係数 ($D_{\perp}$) を決定できる。また、等方拡散係数 $D_{\text{iso}} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$ をも決定できる¹⁰⁻¹³⁾。

POLG はクロロホルムに溶解することによりリオトロピック液晶溶液を形成する。POLG 溶液の濃度により種々の相をとることが知られている。濃度の低い範囲では等方相、濃度を増加させると 2 相（等方相と液晶相の混合相）、さらに増加させると液晶相となる。

サーモトロピック液晶：高磁場勾配 NMR 法を用いて液晶状態における POLG の拡散係数 D が POLG 鎖長および温度の関数として測定された。POLG の $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$, D_{iso} が温度の関数として得られた。このことから、POLG は液晶

状態で拡散することがわかった。また、 $D_{\parallel}$ は $D_{\perp}$ より大きく、POLG は液晶状態で異方的拡散することが明らかとなった。Kirkwood は棒状高分子の拡散¹⁴⁾は

$$D_{\text{iso}} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$$

$$= [\ln(L/b)/L]kT/3\pi\eta_s \quad (3)$$

ここで、

$$D_{\parallel} = [\ln(L/b)/L]kT/2\pi\eta_s \quad (4)$$

$$D_{\perp} = [\ln(L/b)/L]kT/4\pi\eta_s \quad (5)$$

これらの式において η_s は溶媒の粘度である。この系では溶解した側鎖が溶媒の働きをしている。Fig. 4 に POLG の D を $\ln(L/b)/L$ の関数としてプロットした。この図から D は $\ln(L/b)/L$ に対して直線になることがわかる。これらのことより、POLG の鎖長により拡散速度が異なり拡散過程が Kirkwood 理論に従うことが明らかとなった。これにより、これらのポリペプチドにより形成されるネットワークのサイズおよび相互作用場を高精度で計測する方法論を確立できたことと、これを応用して新しい分子設計が可能であることを示している。

リオトロピック液晶：ポリ(γ -n-ドデシル L-グルタメート) (PDLG) のクロロホルム溶液を広い濃度範囲で調製し、超高磁場勾配 ^1H NMR 法および ^1H NMR イメージング法を用いて PDLG およびクロロホルム溶媒の拡散係数の測定を行い、リオトロピック液晶相領域に加え等方相、二相領域における PDLG およびクロロホルムの拡散過程について研究を行った。Fig. 5 に PDLG の拡散係数は等方相から液晶相領域へ移ると大きく減少することを示している。クロロホルム溶媒分子は α -ヘリックス軸の方向への拡散係数は垂直方向の拡散係数に比べて大きい。

一方、クロロホルム分子の拡散係数は液晶相において Table 1 に示すように棒状高分子と平行と垂直方向で異な

ることがわかった。

2.3 ゲル系の三次元画像化に応用された高分解能 NMR 顕微鏡システム

NMR 顕微鏡は核の空間分布を解析する方法として大変優れている。現在、ハード技術とソフト技術の条件が整えば、分解能は数 $10\ \mu\text{m}$ を達成することができる。将来、数 μm を達成することが可能である。ポリマーゲルの刺激-応答過程の解析への応用に成功している¹⁵⁻²²⁾。

2.3.1 NMR 顕微鏡の基礎と技術

NMR イメージング法の画像構成法としては、いくつかの方法があるが、ここでは二次元フーリエ変換法について説明する。二次元フーリエ変換法では投影方向は一定のままで、位相コード化し、二次元の信号を得る (8c)。テレビのブラウン管における走査線のように、Y 軸方向の磁場の強さ G_Y を変えることにより、多くの走査線が得られ、二次元の画像を得ることができる。磁場勾配 G 印加下の試料内の位置 r での共鳴周波数は

$$\omega(r) = \gamma H_0 + \gamma G \cdot r \quad (6)$$

と表される。ここで、 γ は磁気回転比である。 $\rho(r)$ をスピン密度、 dV を体積素片とすると、その中には $\rho(r)dV$ のスピが存在する。したがって、この体積素片から得られる NMR 信号は式(7)となる。

$$dS(G, t) = \rho(r)dV \exp[i(\gamma H_0 + \gamma G \cdot r)t]$$

Table 1 20% PDLG/クロロホルム溶液中のクロロホルムの拡散係数

溶媒	純クロロホルム	拡散係数 $D \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$			
		D_{iso}	$D_{\parallel}$	$D_{\perp}$	$(D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$
クロロホルム	2.55	1.82	1.61	1.18	1.32

Fig. 4 サーマトロピック液晶状態における PDLG の等方的拡散係数の $\ln(L/b)/L$ 依存性。L: は α -ヘリックス長, b: α -ヘリックスの直径。

Fig. 5 PDLG/クロロホルム ($\text{CHCl}_3\text{-d}_{11}$) 溶液中の PDLG の等方的拡散係数の PDLG 濃度依存性。等方相: 5-10% 濃度, 二相 (等方相 + 液晶相): 15-17.5% 濃度, および液晶相: 20% 濃度。

これに式(7)を代入すると

$$dS(\mathbf{G}, t) \propto \rho(\mathbf{r}) dV \exp[i\omega(\mathbf{r})t] \quad (8)$$

表すことができる。これはフーリエ変換の式を表しており、Mansfieldにより導入された次のように逆格子空間ベクトル $k = (2\pi)^{-1}\gamma Gt$ を導入して、 $S(k_X, k_Y)$ はスピン密度関数 $\rho(X, Y)$ の二次元フーリエ変換であるので、 $S(k_X, k_Y)$ から逆フーリエ変換して $\rho(X, Y)$ の画像を再構成することができる。

$$\rho(X, Y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S(k_X, k_Y) \exp \times \{-i2\pi(k_X X + k_Y Y)\} dk_X dk_Y \quad (9)$$

実際の測定では二次元的な信号 $S(k_X, k_Y)$ を獲得し、式(9)の計算をコンピュータで行っている。 k_X 及び k_Y は、それぞれ $k_X = (2\pi)^{-1}\gamma G_X t_Y$, $k_Y = (2\pi)^{-1}\gamma G_Y t_Y$ と表される。この表記に従い、再びスピンエコー法のパルスシーケンスと画像構成の k 空間で表すことができる。最初に与えられる G_X と G_Y によって、得ようとする投影スペクトルの位置を決める。その後、 180° パルスにより位相が反転され（灰色の矢印）、位置識別のための磁場勾配と同時に信号のサンプリングを行い、 X 軸への投影スペクトルを得る。つまり、 G_Y の大きさを変えることにより、 k 空間全体の信号の掃引、すなわち観測面全体の信号を得ることができる。

取得した画像データをコンピュータ処理を行うことにより、できるだけ高品質の画像を得る技術はNMRイメージング画像処理に応用できる。そのために次のような画像処理を行う。i) 画像改善：雑音が多い画像に対して、平滑化などのフィルタ処理を行い新しい画像を得る。ii) 画像解析：画像の構造を解析し、エッジ・線検出、領域分け、形状特徴計測、マッチングなどを行い、画像の特徴を抽出し図形認識などして画像処理をする。iii) 画像圧縮：画像のような二次元信号のデータ量は膨大な量であり、保存する上でも、電送する上でもなるべくデータ量を削減する必要がある、画像圧縮処理を行う。iv) 画像再構成：三次元物体を多方面から投影したデータ、あるいはホログラムデータを用い、これをコンピュータで展開して画像を再構成する。

高磁場勾配NMRイメージング・三次元空間分布解析システム技術を応用したポリマーゲルブレンドの三次元空間画像化：(ポリメタクリル酸(PMAA) + 粒径約 $200 \mu\text{m}$ PS (ポリスチレン))/水ゲル系においてはPMAAは水を吸収し膨潤するがPSネットワークは水を吸収しないので、相分離した高分子混合系のような状態になっている。私共が開発している高磁場勾配NMRイメージング・三次元(3D)空間分布解析システム技術を利用して三次元空

間画像解析を行い、この方法論の評価を行うとともに、この混合ゲルにおけるブレンド評価を行う²²⁾。

水で膨潤させたロッド状(直径約 6 mm)のポリメタクリル酸(PMAA)ゲル中にポリスチレン(PS)ゲルのビーズ(直径約 $240 \mu\text{m}$)を予め分散させた試料を用い、二次元および三次元でのNMR顕微鏡の空間分解能の評価及び向上を行った。また、空間分解能が一次元スペクトルの線幅のみに依るとした理想的な状態での空間分解能の解析した。これによると磁場勾配印加下の空間分解能を理論計算すると、信号の線幅が 1 Hz とすると 23.5 nm , 150 Hz (ゲル中の水の線幅) とすると $3.52 \mu\text{m}$ が得られた。したがって、信号の線幅が狭くなればなるほど分解能が高くなることがわかった。

PMAAゲル-PSビーズの混合物を三次元NMR顕微鏡により観察すると、PMAAゲル中の水の信号が観測され、PSビーズは水を含まないため信号として観測されない。得られる二次元画像は、PMAAゲル部分が明るく、PSビーズ部分が暗く表現されている。このことはPMAAゲル中に分散したPSビーズの三次元空間分布を捉えることを示し、PMAAゲル中のPSビーズが数個のビーズが凝集した状態で存在することがわかる。さらに、サンプルの任意の部位について、PSビーズの分布を表現することができた。この測定から、スライス厚、繰り返し時間及びエコータイムが得られる画像のコントラストに大きく影響することが確認され、鮮明な画像を得るためには、これらのパラメータの決定に十分注意を要する必要があることが示唆された。

さらに小さな細孔を観測するための試料として、PSビーズとPSの側鎖にポリエチレングリコールをグラフトしたゲルのビーズ(PS-PEGビーズ、直径約 $240 \mu\text{m}$)を混合させ、水で膨潤させたものを用いて上記と同様に三次元画像を観測した。分解能が約 $100 \mu\text{m}$ の画像を得ることに成功した。PS-PEGビーズは水に膨潤するため、上記の試料と同じようにPSビーズによる暗い細孔が観測された。PSビーズと同じ直径約 $240 \mu\text{m}$ の大きさの細孔がいくつも分散している様子が三次元的に得られた。さらに、得られた三次元位置情報の立体化処理を行った(Fig. 6)。ここでは、水の信号のコントラストを反転させているためPSビーズが分散している様子が確認できる。これにより三次元情報を視覚的に捉えることに成功している。これらの結果により、 $100 \mu\text{m}$ の階層距離領域での高精度解析評価への指針が得られることが期待できる。

2.3.2 構造・ダイナミックスの研究に応用された高分解能ソフトNMR固体高分解能NMRによる架橋部分の構造についての情報

分子運動が高い部位と極めて低い部位が存在するようなソフトポリマー、たとえば、ゲルの場合に固体高分解能NMRは大変優れた構造・ダイナミックスの情報を与える⁷⁾。溶液NMRでは高い分子運動している部位からシグ

Fig. 6 三次元高分解能 NMR 顕微鏡による PS ネットワークビーズ/POE グラフト PS ゲルブレンド (溶媒: 水) の三次元高分解能画像。分解能 $30\ \mu\text{m}$ 。白い領域は PS ビーズに由来する。(a) 視点を試料の外に置いたときの全体図, (b) 視点を試料の内部に置いた図

Fig. 7 PVA の水溶液, ゲル, 固体状態の ^{13}C NMR スペクトル。(a) 9% 重水溶液, (b) ゲル状態 (9% PVA / 重水), (c) ゲル状態, PST 法, (d) ゲル状態, CP/MAS 法, (e) 固体 PVA, CP/MAS 法

ナルのみを与え, 低い分子運動している部位のシグナルは与えない。したがって, このような系では固体高分解能 NMR は有用である。Fig. 7 にポリビニルアルコール (PVA) の水溶液, ゲル, 固体状態の ^{13}C NMR スペクトルを示した^{23,24)}。まず, 溶液 NMR 法による PVA 水溶液と PVA ゲルのスペクトル (Fig. 7(a), (b)) を比較してみよう。水溶液状態ではメチン炭素のトリアド, ペンタッド立体規則性による分裂, メチレン炭素のテトラッドによる分裂が明瞭に観測されているのに対し, ゲル状態ではピークが全体にブロード化していることがわかる。これはゲル状態では架橋の形成により分子運動が束縛され, 双極子相互作用が強く信号がブロードになるためである。次に, ゲル状態の固体高分解能 NMR スペクトル (Fig. 7(c), (d)) について述べる。PVA ゲルの ^{13}C PST/MAS (pulse saturation/magic angle spinning) NMR スペクトル

Fig. 8 PBpT-12 の化学構造

(Fig. 7(c)) は, 高出力デカップリングと MAS を行っているために双極子相互作用が極めて小さくなり信号は先鋭化することが期待され, Fig. 7B に比べ分解能はよくなっている。しかし, 観測されている信号の成分は Fig. 7B とほぼ同様である。PVA ゲルの ^{13}C CP/MAS (cross polarization/magic angle spinning) NMR スペクトル (Fig. 7(d)) には, 約 71 ppm 付近に PST/MAS スペクトルには現れていないブロードなピークが観測されている。このピークは分子運動の悪い成分の信号を強調する CP 法を用いたときにのみ現れることから, Fig. 7(b), (c) で観測されている立体規則性による分裂ピークよりも運動性の悪い成分に由来していることがわかる。また, このピークの ^{13}C 化学シフト値は固体状態の PVA の CP/MAS NMR スペクトル (Fig. 7(e)) におけるメチン炭素のピーク II に対応している。固体 PVA の CP/MAS スペクトル解析は, Fig. 7(e) のピーク I, II は隣接する水酸基間で水素結合が形成することによってメチン炭素が低磁場シフトしたものであると帰属されている。この帰属をもとにして PVA ゲルの架橋構造解析がおこなわれた。

3. ハードポリマーの NMR 解析

高分子の固体は有機化合物, 無機化合物などのような低分子化合物と異なり多大な化学結合からなり, その化学結合のまわりの回転の自由度が大きく様々の形態をとるために結晶領域及び非結晶領域などが一緒にとった構造を形成する。固体高分解能 NMR はこのような高分子の構造・ダイナミックスを解析するための優れた方法である。種々の高分子の構造・ダイナミックスの解析に応用した例について先にあげた単行本, 総説を参照されたい^{3,4)}。ここでは, 温度の上昇とともに, 固体, 液晶, 液体に変化する長鎖 n -アルキルを有するポリエステルである poly(*p*-biphenylene terephthalate) [PBpT-On] (n : 側鎖の炭素数) (Fig. 8) 及び無機高分子材料への応用についての研究例を紹介する。

3.1 長鎖 n -アルキルを有するポリエステルの構造・ダイナミックスの解析

長鎖 n -アルキルを有する PBpT-On (n は側鎖の炭素数) は柔軟な側鎖と剛直な棒状の主鎖のミクロ相分離により, さまざまな形態を形成する液晶性高分子エステルのひとつである。この高分子エステルは, 側鎖の炭素数 $n=6\sim 11$ においてはカラムナー (columnar) 相, $n=12\sim 16$ においてはカラムナー相とレイヤー (layer) 相の混合した相,

Fig. 9 PBpT-12 の温度可変 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル
(b)側鎖部を拡大したスペクトル (0 ppm~80 ppm 領域), (c)主鎖部を拡大したスペクトル (80 ppm~180 ppm 領域)

$n=17\sim 18$ においてはレイヤー相を形成する。また、温度の上昇とともにカラムナー相、レイヤー相からそれぞれネマチック相へと相転移し、さらに等方相へと相転移することが X 線回折と DSC により報告されている²⁵⁾。本総説では固体高分解能 NMR 法の特徴を生かし高分子エステル相の相転移における構造およびダイナミクスの変化を明らかにする²⁶⁾。

Fig. 9(a)に PBpT-O12 の構造式とともに室温~160°C までの PBpT-O12 (側鎖の炭素数 $n=12$) の側鎖部の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル (0 ppm~80 ppm) を示す。高磁場側の信号から CH_3 , $\alpha\text{-CH}_2$, $\beta\text{-CH}_2$, int-CH_2 (内部 CH_2), $\gamma\text{-CH}_2$, OCH_2 と帰属することができる。室温~80°C の範囲で、 int-CH_2 の信号において all-trans zigzag コンホメーションの結晶に由来する信号 (32.5 ppm) と trans-gauche コンホメーションの速い交換をしている非晶に由来する信号 (30.3 ppm) がそれぞれ観測される。このことから、室温~80°C の範囲、つまりカラムナー相領域で、側鎖 n -アルキル鎖は結晶領域と比較的運動性の良い領域が共存していることがわかる。また、温度の上昇とともに徐々に結晶に由来する信号強度が減少し、非晶に由来する信号強度が増大している。120°C で all-trans zigzag コンホメーションの結晶に由来する信号が完全に消失する。X 線回折及び DSC からこの温度ではカラムナー相からネマチック相への相転移が既に起こっているため、ネマチック相では側鎖 n -アルキル鎖は完全に溶解して trans-gauche コンホメーションの速い交換をしている。

Fig. 9(b)に室温~160°C までの PBpT-O12 の主鎖部の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル (80 ppm~180 ppm) を示す。主鎖部の炭素を C1~C8 と Fig. 8 中の構造式に示すように区別すると、室温における ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルの主鎖領域のピークは、高磁場側からそれぞれ C4, C7, C6, C2, C8, C3, C5, C1 と帰属できる。室温~80°C までの範囲で主鎖領域のスペクトルに大きな変化は観測されなかった。つまり、カラムナー相領域において主鎖部に大きな構造変化はない。しかし、カラムナー相からネマチック相への相転移が起こる 120°C 以上では、主鎖部のテレフタレート部位に由来する C4, C2, C3, C1 の信号が消失し、ビフェニル部位に由来する C7, C6, C8, C5 の信号のみが観測される顕著な変化が見られた。この領域では、先に述べたように側鎖 n -アルキル鎖は完全に融解して trans-gauche コンホメーションの速い交換するために、側鎖に結合した主鎖テレフタレート部位の運動性も増大し ^1H デカップリング周波数 60 kHz に相当する運動をしている。そのために ^1H デカップリング効率が減少しテレフタレート部位の信号が消失したと考えられる。一方、ビフェニル部位に関しても信号の先鋭化の度合いからある程度運動性は増大しているが、この温度領域でも信号は観測されているので、その運動周波数は ^1H デカップリング周波数 60 kHz よりも低いことがわかる。

以上から、カラムナー相において、側鎖 n -アルキル鎖は結晶領域と比較的運動性の良い領域が共存した状態であるが、温度の上昇とともに結晶領域が減少し比較的運動性のよい領域が増大すること、また、主鎖の運動性は束縛されていることがわかった。一方、ネマチック相では、側鎖 n -アルキル鎖は完全に融解して trans-gauche コンホメーションの速い交換をし、それに伴いテレフタレート部位の運

動性も増大するが、ビフェニル部位の運動性はある程度束縛されていることがわかった。

3.2 無機高分子材料の構造解析

無機高分子は有機高分子と異なるアプローチがなされてきている。まず、無機高分子は水素をほとんど含まない試料が多いため、CP が機能しないことが多い。したがって、感度、測定時間については、それなりの考慮が必要である。また、当然のことながら無機高分子は炭素を含まないことが多いため、 ^{13}C 核の観測が有効でない場合が多い。 ^{13}C 核は固体 NMR における最も標準的な観測核種であり、測定も容易で、蓄積されたデータも豊富であるが、無機高分子では、 ^{13}C 核以外の核から必要な情報を得なければならない。しかし、ホウ素 (^{11}B)、窒素 (^{14}N)、酸素 (^{17}O)、ナトリウム (^{23}Na)、アルミニウム (^{27}Al) など、無機高分子に含まれる原子の中には、四極子核が多い。四極子核が持つ核四極子相互作用は、通常の MAS によって異方性を平均化することができないため、高分解能 NMR スペクトルを得ることは困難である。また、硫黄 (^{33}S)、カルシウム (^{43}Ca)、チタン (^{47}Ti , ^{49}Ti) などは、四極子核であるというだけでなく、共鳴周波数が特に低いため、測定がかなり困難である。以上のような背景から、これまで、無機高分子の固体 NMR といえば、 ^{29}Si 核による解析が主流であった。 ^{29}Si 核は、 ^{13}C 核に比べ、相対感度が約 1/2 程度であり、縦緩和時間が非常に長い傾向がある（数千秒）という難点があるものの、スピン 1/2 で天然存在比が 4.7% 程度であり、測定は比較的簡単である。ケイ素は、ゼオライト、ガラス、ポリシラン、ポリカルボシラン、シリコーンなどの実用性の高い無機高分子中に含まれており、これらの構造解析において ^{29}Si NMR は重要な役割を果たしてきた。特に、ゼオライトの構造解析において、骨格の Si/Al 比、生成過程、熱処理による構造変化、酸性質と触媒活性との関係などの検討に ^{29}Si NMR が幅広く利用され、他の方法からは直接知ることが困難な情報を提供している²⁷⁾。また、ポリシラン²⁸⁾やポリカルボシラン²⁹⁻³²⁾などの線状合成無機高分子では、コンホメーションや分子運動の解析に用いられている。特に、X 線結晶構造回折から情報を得ることが難しいアモルファス部の解析では、非常に強力な武器となっている。しかしながら言葉を反せば、 ^{29}Si 核以外による無機高分子の構造解析は、ほとんど行われてこなかったといえる。

そういう状況の中、現在、MQ (multiple quantum) / MAS 法が注目を集めている。この方法は、半整数スピン (3/2, 5/2, 7/2, 9/2) の核種の高分解能スペクトルを得る方法である。これまで検討されてきた DAS (dynamic angle spinning) 法や DOR 法と異なり、通常の MAS プローブで容易に実施できるという点で画期的であり、ルーチンとして実用的に使用されうる方法である。現在、MQ-MAS 法は、 ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{51}V , ^{95}Mo などを含む多くの化合物への適用が盛んに進められており、パルス系列や

データ処理法の改良、核間の距離や結合性を調べるための多次元法との組み合わせ (MQ-REDOR, MQ-HETCOR) も精力的に展開されている。すでに層状シリケート²⁸⁾やチオホウ酸塩ガラス²⁹⁾などの無機高分子化合物の構造解析に応用された例もあり、今後の無機高分子の構造解析における中心的な手法となってくるであろう。

4. おわりに

NMR は核と電子の相互作用を通して高分子構造の情報および核間相互作用を通してダイナミックスの情報が得られ、高分子のナノスケール構造・ダイナミックスの高い精度解析の優れた方法として今後とも大きく発展することが期待できる。また、超高磁場勾配 NMR 顕微鏡の開発により 1 μm 高分解能三次元画像化は可能かと考えられる。また、超高磁場勾配 NMR の応用は極めて遅い拡散の解析になくてはならない方法となりつつある。一方、スピン拡散の応用によりナノスケールの三次元構造の画像化も近い将来可能となろう。このように見てゆくと、高分子 NMR 分光光学はこれからも常緑樹 (ever green) として優れた方法として輝いていくことと思われる。

引用文献

- 1) D. M. Grant and R. K. Harris (ed.), *Encyclopedia of NMR*, Vol. 1-8 (1996), Vol. 9 (Advance in NMR, 2002), John-Wiley, New York.
- 2) G. A. Webb, *Annual Report on NMR Spectroscopy*, Vol. 1 (1970)-45 (2002), Academic Press, London.
- 3) I. Ando and T. Asakura (ed.), *Solid State NMR of Polymers*, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 1-1012, 1998.
- 4) 安藤勲 (編), 高分子の固体 NMR, 講談社サイエンティフィク, (1994).
- 5) H. Yasunaga, M. Kobayashi, S. Matsukawa, H. Kurosu and I. Ando, *Ann. Rept. NMR Spectroscopy*, 34, 39 (1997).
- 6) I. Ando, M. Kobayashi, M. Kanekiyo, S. Kuroki, S. Ando, S. Matsukawa, H. Kurosu, H. Yasunaga and S. Amiya, *Experimental Methods in Polymer Science*, John Wiley, New York, Chapter 4, pp. 261-483 (1999).
- 7) I. Ando, M. Kobayashi, C. Zhao, Y. Yin and S. Kuroki, *Encyclopedia of NMR*, John-Wiley, New York, Vol. 9 (Advance in NMR), pp. 770-787 (2002).
- 8) a: E. L. Hahn: *Phys. Rev.*, 80, 580 (1950), b: E. O. Stejskal and J. E. Tanner: *J. Chem. Phys.*, 42, 288 (1965), c: P. T. Callaghan: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press: Oxford, England, 1991, d: S. Matsukawa, H. Yasunaga, C. Zhao, S. Kuroki, H. Kurosu and I. Ando, *Progress in Polymer Science*, 44, 995-1044 (1999).
- 9) a: Y. Yamane, M. Kobayashi, H. Kimura, S. Kuroki and I. Ando, *Polymer*, 43, 1767 (2002), b: Y. Yamane, M. Kobayashi, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 34, 5961 (2001), c: Y. Yamane, M. Matsui, H. Kimura, S. Kuroki and I. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2003) in press.
- 10) Y. Yin, C. Zhao, S. Kuroki and I. Ando, *J. Chem. Phys.*, 113, 7635 (2000).
- 11) Y. Yin, C. Zhao, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 35, 2335 (2002).
- 12) Y. Yin, C. Zhao, A. Sasaki, H. Kimura, S. Kuroki and I.

- Ando, *Macromolecules*, **35**, 5910 (2002).
- 13) H. Yamakawa, S. Matsukawa, H. Kurosu, S. Kuroki and I. Ando, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7110 (1999).
 - 14) M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Chapter 8, Clarendon Press, Oxford, 1986.
 - 15) H. Yasunaga, H. Kurosu and I. Ando, *Macromolecules*, **25**, 6505 (1992).
 - 16) T. Shibuya, H. Yasunaga, H. Kurosu and I. Ando, *Macromolecules*, **28**, 4377 (1995).
 - 17) H. Kurosu, T. Shibuya, H. Yasunaga and I. Ando, *Polymer J.*, **28**, 80 (1996).
 - 18) A. Yamazaki, Y. Hotta, H. Kurosu and I. Ando, *Polymer*, **28**, 2082 (1997).
 - 19) A. Yamazaki, Y. Hotta, H. Kurosu and I. Ando, *Polymer*, **39**, 1511 (1998).
 - 20) Y. Hotta, T. Shibuya, H. Yasunaga, H. Kurosu and I. Ando, *Polymer Gels and Networks*, **6**, 1 (1998).
 - 21) A. Yamazaki, Y. Hotta, H. Kurosu and I. Ando, *J. Mol. Structure*, **554**, 47 (2000).
 - 22) I. Ando, S. Yokota, A. Sasaki, S. Koizumi, Y. Yamane, H. Kimura and S. Kuroki, *機能材料*, **22**, 33 (2002).
 - 23) M. Kobayashi, I. Ando, T. Ishii and S. Amiya, *Macromolecules*, **28**, 6677 (1995).
 - 24) M. Kobayashi, I. Ando, T. Ishii and S. Amiya, *J. Mol. Struct.*, **440**, 155 (1998).
 - 25) K. Fu, N. Sekine, M. Tokita and J. Watanabe, *Polymer J.*, **2002**, **34**, 291 (2002).
 - 26) M. Matsui, Y. Yamane, H. Kimura, S. Kuroki, I. Ando, K. Fu and J. Watanabe, *J. Mol. Structure*, (2003) in press.
 - 27) 林繁信, 中田真一, 材料の固体NMR, 講談社サイエンスフィク (1993).
 - 28) T. Takayama, in I. Ando and T. Asakura (ed.), *Solid State NMR of Polymers*, Elsevier Science, Amsterdam, Chapter 17, 1998.
 - 29) H. Kimura, K. Okita, M. Ichitani, K. Okada, T. Sugimoto, S. Kuroki and I. Ando, *Chem. Materials*, **15**, 355 (2003).
 - 30) S. Kuroki, J. Nanba, I. Ando, T. Ogawa and M. Murakami, *Polymer J.*, **31**, 369 (1998).
 - 31) M. Kobayashi, S. Kuroki, I. Ando, K. Yamauchi, H. Kimura, K. Okita, M. Tsumura and K. Sogabe, *J. Mol. Structure*, **602/603**, 321 (2002).
 - 31) M. Hanaya and R. K. Harris, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1073 (2000).
 - 32) S.-J. Hwang, C. Fernandez, J. P. Amoureux, J.-W. Han, J. Cho, S. W. Martin and Pruski, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7337 (1998).

Reviews

NMR Methods for Characterizing Nano-Scale Structure and Dynamics of Soft and Hard Polymers

Isao ANDO, Yuji YAMANE, Satoshi KOIZUMI,
Masanori MATSUI and Shigeki KUROKI

Department of Polymer Chemistry

Department of Chemistry and Materials Science, International Research Center of Macromolecular Science,
Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo Japan

(Received March 5, 2003)

Abstract

NMR methodologies for characterizing exactly nano-scale structure and dynamics of soft polymers such as polymer gels and polymer liquid crystals, and hard polymers such as solid organic polymers and inorganic polymers by using field-gradient NMR, three-dimensional NMR imaging and solid state NMR and its application have been viewed.