

# 研究助成研究成果報告書

令和2年9月14日

公益財団法人江野科学振興財団  
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

山田 和彦



記

## 1.研究課題名

和文 次世代型硫黄NMRを用いたゴムの架橋構造解析
英文 Development of solid-state sulfur-33 NMR for analysis of cross-linking structures in rubbers

## 2.申請者名(代表研究者)

氏名 山田 和彦	ローマ字表記 YAMADA KAZUHIKO
所属大学・機関名 国立大学法人 高知大学	英訳表記 Kochi University
学部・部課名 教育研究部総合科学系複合領域科学部門	英訳表記 Interdisciplinary Science Unit, Multidisciplinary Sciences Cluster, Research and Education Faculty
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

## 3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)

#### 4.英文抄録（300 語以内）

Experimental and theoretical investigations of zero magnetic field solid-state sulfur-33 nuclear magnetic resonance (NMR) of organosulfur compounds, forming sulfide bonds, are presented, towards the analysis of cross-linking structures in rubbers. As model compounds of disulfide and polysulfide bonds in rubbers, polycrystalline sulfur-33 enriched dibenzyl disulfide and  $\alpha$ -S<sub>8</sub> are used, and the <sup>33</sup>S quadrupolar frequencies are observed in the temperature range between 80 and 300 K. Those quadrupolar frequencies can become good parameters to be assigned sulfur-containing functional groups. Analysis of 2D nutation echo zero-filed <sup>33</sup>S NMR spectra yields the quadrupolar coupling constant,  $C_Q$ , and the asymmetry parameter,  $\eta_Q$ , which are more commonly used as an NMR parameter. Extensive quantum chemical calculations are systematically performed to investigate dependences of <sup>33</sup>S NMR parameters on changes of torsion angles in disulfide and trisulfide bonds, indicating that analysis of  $C_Q$  values potentially makes it possible to assign the secondary structures of cross-linking in a rubber.

#### 5.研究目的

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、限られた測定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  $-5.5 \times 10^{26}$  Q/m<sup>2</sup> 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。

本研究では、磁場掃引法と無磁場固体 NMR 法を活用し、世界初となる硫黄 NMR 信号の観測に挑戦した。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。6 研究内容（別紙）において、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。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

## 7.今後の研究の見通し

本研究では、無磁場硫黄 NMR 法を活用することで、スルフィド結合に関与する硫黄原子の NMR パラメータを正確に算出することができた。ゴムの架橋構造解明に向けた大きな一歩であると確信している。無機物を測定対象とする硫黄 NMR の文献は数多く報告されているが、有機硫黄化合物もしくは共有結合性を示す化合物の硫黄 NMR の文献はこれまで報告されていない。本研究では、粉末状態の、スルフィド結合を有するモデル化合物を中心に硫黄 NMR 測定を実施し、得られた硫黄 NMR パラメータを量子化学計算や X 線構造解析の結果と比較検討し、妥当性を慎重に議論した。プロトンやカーボン NMR と異なり、過去の文献が皆無な核種では、実験で得られた NMR パラメータと、例えば官能基等の相関は、ゼロベースから構築する必要があり、その作業に多大なりソースが必要であった。研究期間内にポリマーの硫黄原子まで測定することは時間的な都合で実施できなかったが、無磁場 NMR 法はアモルファス試料においても測定することが可能であることから、今後も引き続き、ゴム中の硫黄原子の測定に挑戦する予定である。仮にゴム中の硫黄 NMR 信号の観測に成功すれば、本研究成果で得られたモデル化合物のデータベースを有効活用することで、分子レベルにおける架橋構造を解明することは十分に可能であると考えている。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

### 【査読付き論文】

1. K. Yamada\*, T. Yamaguchi, R. Ohashi, S. Ohki, K. Deguchi, K. Hashi, A. Goto, T. Shimizu, Field-stepwise-swept QCPMG Solid-state  $^{115}\text{In}$  NMR of Indium Oxide, Solid State Nucl. Magn. Reson. in press.
2. K. Yamada, Y. Yamaguchi, Y. Uekusa, K. Aoki, I. Shimada, T. Yamaguchi, K. Kato, Solid-state  $^{17}\text{O}$  NMR analysis of synthetically  $^{17}\text{O}$ -enriched D-glucosamine, Chem. Phys. Lett. 2020, 749 137455.
3. K. Yamada\*, Determination of sulfur-33 electric-field-gradient tensors in elemental sulfur by 2D nutation echo NQR, J. Mol. Struct., 2020, 1209, 127932
4. K. Yamada\*, K. Nakazono, T. Yoshie, M. Fukuchi, T. Kitaura, T. Takata,  $^{33}\text{S}$  Nuclear Quadrupole Resonance Study of Dibenzyl Disulfide Toward Understanding of Cross-linked Structures in Rubber, Solid State Nucl. Magn. Reson. 2019, 101, 110-115.
5. 山田 和彦\*, 展望 全原子を測定対象とする次世代型 NMR システムの開発, ぶんせき, 2019, 5, 201-206.
6. K. Yamada\*, D. Aoki, K. Nakazono, T. Takata, Sulfur-33 NQR investigation of the electric-field-gradient tensor in an organosulfur compound, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung B, 2019, 74, 421-425.
7. K. Yamada\*, Chapter 20: Development of Sulfur-33 Nuclear Magnetic Resonance for Structural Study of Cross-Linked Rubber. Pages 481-505. In: Pingchuan Sun, editors, NMR methods for characterization of synthetic and natural polymers: The Royal Society of Chemistry
8. K. Yamada\*, S. Ohki, K. Deguchi, K. Hashi, A. Goto, T. Shimizu, Relationship between strength in magnetic field and spectral width of solid-state  $^{33}\text{S}$  NMR in organosulfur compound, Chem. Lett., 2019, 48, 601-603.

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールで

の送付を歓迎します。〈 E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com〉

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

(特に地方大学の) アカデミアの教員にとって民間企業や財団の研究助成金に応募することは重要な研究活動です。しかしながら、エラストマーに関する研究助成金は、その工業的・学術的な重要性に反して、非常に少ないのが現状です。今回、貴財団の研究助成金に採択され、当方の硫黄 NMR 法の研究開発が少しでも進展できたことをとても嬉しく思います。また機会がございましたら、ぜひとも応募させていただければと思います。色々ありがとうございました。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上

## 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 ( $[^{33}\text{S}]-\alpha\text{-S}_8$ ) 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)  $[^{33}\text{S}]-\alpha\text{-S}_8$  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

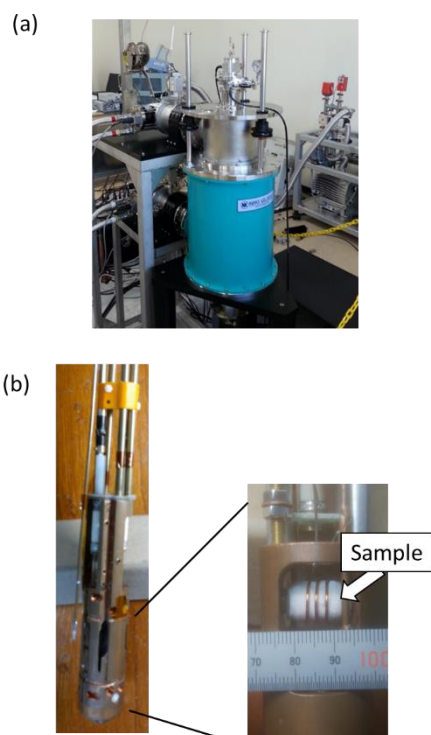


図 1 本研究で使用した (a) 無磁場固体 NMR 装置と (b) 固体 NMR プローブ

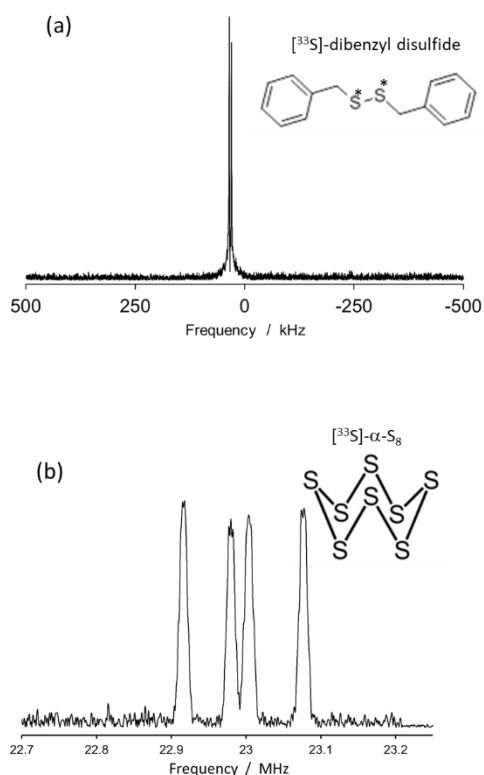


図2 (a)  $[^{33}\text{S}]$ -dibenzyl disulfide  
と (b)  $[^{33}\text{S}]$ - $\alpha$ - $\text{S}_8$  の無磁場硫黄 33  
固体 NMR スペクトル

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。

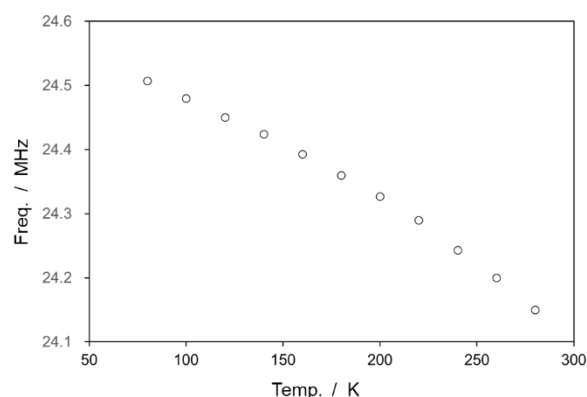


図3 温度に対する  $[^{33}\text{S}]$ -dibenzyl  
disulfide の四極子周波数の変化

一般に、四極子周波数は下記の式で表すことができる。

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



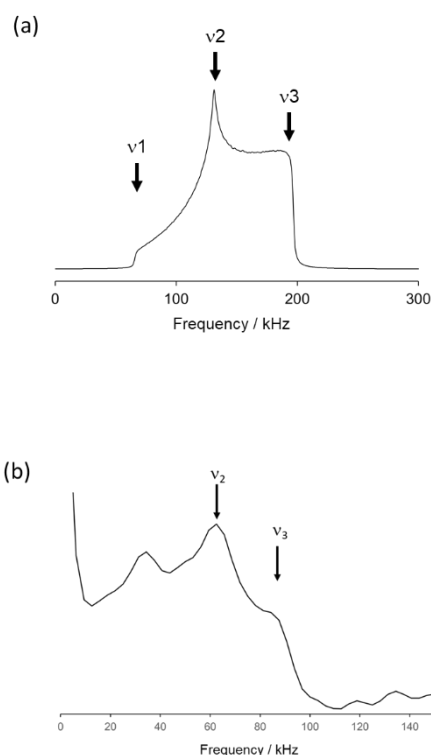


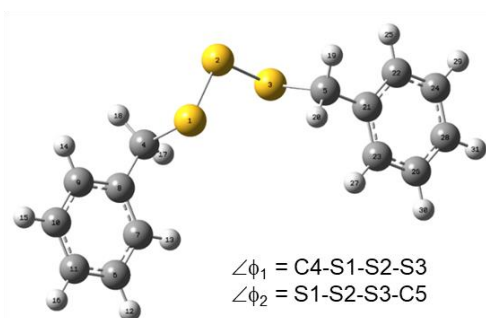
図4 2D nutation echo 法における (a) シミュレーションの結果と (b)  $[^{33}\text{S}]$ -dibenzyl disulfide の投影 NMR スペクトル

ここで、 $C_Q$ と $\eta_Q$ 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 $\eta_Q$ 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 $\eta_Q$ 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 $\eta_Q$ 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 $\eta_Q$ を算出することが可能である。図4 (b) に  $[^{33}\text{S}]$ -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  $C_Q = 46.8$  MHz と  $\eta_Q = 0.48$  を得ることができた。同様に、 $[^{33}\text{S}]$ - $\alpha$ -S<sub>8</sub> においても、140 K において  $C_Q = 45.2$ – $45.7$  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 ( $\phi_1$ と $\phi_2$ ) 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 $\eta_Q$ 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)

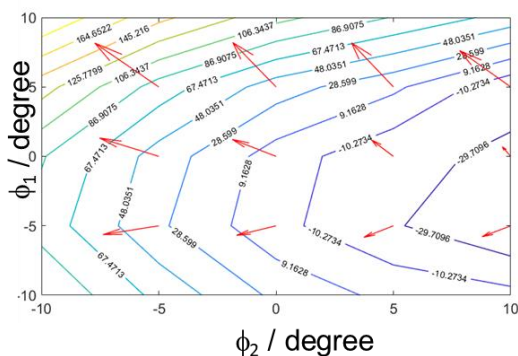


図5 (a) 量子化学計算に使用したトリスルフィド結合モデルと (b) 二面角に対する  $C_Q$  値の変化量

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  $\eta_Q$  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  $\eta_Q$  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、 $C_Q$  値から架橋構造に参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蘭和子特任助教に深謝する。