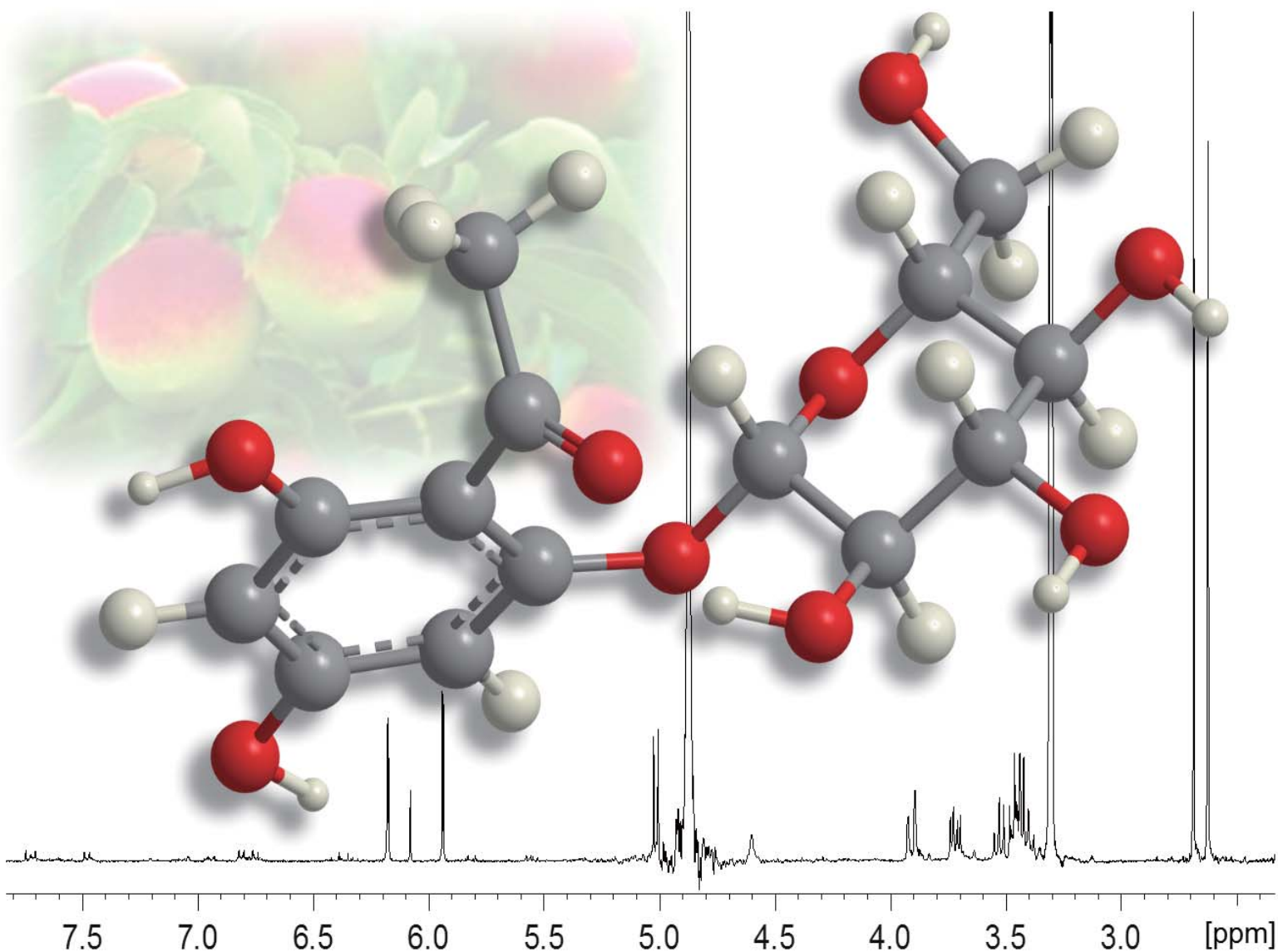


TECHNORIDGE

2014 305



特集

核磁気共鳴 (NMR)

TECHNORIDGE

2014 305



NMR 装置

2. 巻頭言
3. NMR でわかること
4. 複雑な構造でもわかります！ ～二次元 NMR ～
5. 変化量もわかります！ ～合成反応の追跡～
6. いろいろな元素も測れます！ ～多核 NMR 測定～
7. 混ぜられていても大丈夫！？ ～DOSY 測定～
8. 溶けなくても測定できる？ ～固体 NMR 測定～

「磁石」と「電磁波」を使って

分子構造を調べます。

和歌山県の特産品である梅には、動脈硬化や脳梗塞を防ぐ抗酸化作用があるとされるポリフェノール類が多く含まれています。本号表紙にある有機化合物は当センターで構造解析に成功した「梅果肉から抽出されたポリフェノール」のひとつです。複雑な分子構造をしていますが、一体どうして有機化合物の構造はわかるのでしょうか？それは、「磁石」と「電磁波」を用いて原子核の状態を調べることができる核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 装置のおかげなのです。

“強力な磁石” (外部静磁場) の中におかれた原子核の核スピンは一定のラーモア周波数で倒れかけのコマのように回転 (歳差運動) します。その周波数と同じ周波数の電磁波を照射すると原子核は電磁波のエネルギーを共鳴吸収・放出します。この現象が NMR と呼ばれるものです。NMR の歴史は今から 80 年ほど前にさかのぼり、1938 年にコロンビア大学の I. I. Rabi (1944 年ノーベル物理学賞受賞) が分子線の磁気共鳴吸収による磁気モーメントの測定に成功しました。1946 年には、F. Bloch と E. M. Purcell (1952 年ノーベル物理学賞受賞) が NMR 信号を検出することに成功し、1950 年に原子核のラーモア周波数とその原子の化学結合状態などによってわずかに変化する現象 (化学シフトとスピン結合) が発見されたことにより、核磁気共鳴を物質の分析、同定の手段として用いることが考案されました。これが NMR 分光法の始まりといわれています。その後、多くの研究者たちにより新たな発見や改良が加えられ、今日では分子構造を原子核レベルで解析する装置として科学技術分野で欠かせない分析装置となっています。NMR は、非破壊で測定試料の分子構造、原子同士の結合状態、相互作用、原子の置かれている環境などを分析できるという利点があり、化学・高分子・生命科学・食品・製薬など幅広い分野に応用されています。また、医療分野における画像診断で「MRI」としておなじみの磁気共鳴画像法 (magnetic resonance imaging) もこの NMR 現象を応用した技術です。

NMR という、難しそうで敷居が高い分析装置だと感じられる方が多いかもしれません。NMR の詳細な解説は専門書にゆだねるとして、本号では、NMR で何がわかるのか？について簡単に解説した後、NMR の活用事例として、「二次元 NMR による梅果肉抽出物の構造解析 (P. 4)」、「エステル合成反応の追跡 (P. 5)」、「多核 NMR 測定によるリンの酸化状態の分析 (P. 6)」、「DOSY 法による混合物中の各種成分の分析 (P. 7)」、「D- グルコースの固体 NMR 測定 (P. 8)」などについてご紹介します。今回のテクノリッジをより多くの研究者の皆様にお読み頂き、NMR を身近なものとして、研究開発・品質管理等にご活用いただければ幸いです。



編集担当

まちたに こうじ
町谷 功司

設備機器

平成 26 年度一般社団法人雑賀技術研究所 寄附機器

機器名：マイクロ電子天秤

この設備の仕様は？

製品名 (メーカー)：BM-20 (株式会社エー・アンド・デイ)

ひょう量：22g

最小表示：0.001mg

標準偏差：0.0025mg

詳しくは、化学産業部までお問い合わせください。

本機器は、雑賀技術研究所から和歌山県工業技術センターに寄贈されました。ありがとうございました。



NMR でわかること

電子産業部 兼 化学産業部 分析評価グループ 町谷 功司

はじめに

未知の有機化合物の構造を推測する手法として、質量分析 (MS)、赤外分光法 (IR)、元素分析などがあります。これらの分析手法から得られる情報は、分子の断片的な情報 (分子量、官能基、組成) であり、分子を構成するそれぞれの原子同士のつながりや立体配置、つまり分子全体の構造に関する情報は得られません。一方、NMR では、「観測している原子核の数」「含まれる官能基の種類」「どの原子とどの原子が結合しているのか？」など分子全体の構造について多くの知見を得ることができます。この“NMR でわかること”と MS や IR、元素分析などのその他の手法で得られた情報を組み合わせることで、より正確に未知の有機分子の構造を決定することが可能です (図 1)。他にも、分子の置かれている環境や相互作用、有機化合物の純度など多くの情報を得ることができます。

測定可能な核種

^1H や ^{13}C など、核スピンのスピン量子数 (I) が 0 以外の核種が測定可能です (P.6 参照)。陽子数、中性子数がともに偶数の核 (例 ; ^{12}C 、 ^{16}O など) は核スピンの I が 0 となるため NMR 現象を示しません。

NMR から得られる情報

^1H NMR では、 ^1H 核の周囲の環境 (遮蔽の状態) を反映する化学シフトから官能基や骨格の構造に関する情報が得られます。また、シグナルの分裂 (スピン-スピン分裂) 数からは隣接した ^1H 核の数、分裂幅からは立体構造、シグナルの面積 (積分値) からは ^1H 核の相対数についての情報などが得られます。これらの情報を読み解くことで、有機化合物の構造や純度、混合物の比率などがわかります。

例として、お酒のアルコール成分や消毒薬の成分である“エタノール”の ^1H NMR スペクトルを図 2 に示しました。エタノールでは 3 種類のシグナルが得

られ、それらは「メチル基 (a)」「メチレン基 (b)」「水酸基 (c)」の ^1H に由来します。

応用例

- * 有機化合物の構造解析、純度測定
- * ポリマーの架橋度、結晶化度、分子量測定
- * 食品中の含水量 (結合水と自由水)、油分の定量
- * 洗顔料などのエマルジョンの構造解析
- * 画像診断 (MRI)



おわりに

NMR の出現以前は、有機化合物の構造決定は分子を分解し、生じた分子の元素分析を行い、また呈色反応などで官能基を推定し、元の構造を推測していました。その作業には大量の分析対象物質、そして膨大な時間と手間を必要としましたが、NMR の出現と進歩により、極微量の物質でもほんのわずかな時間で構造解析が行えるようになりました。さらには、二次元 NMR 法 (P.4 参照) を駆使することで、糖やタンパク質などの複雑な構造の天然物でも詳細に分子構造を決定することが可能です。今日では有機化合物を扱うあらゆる分野において NMR はなくてはならない分析手法のひとつとなっています。

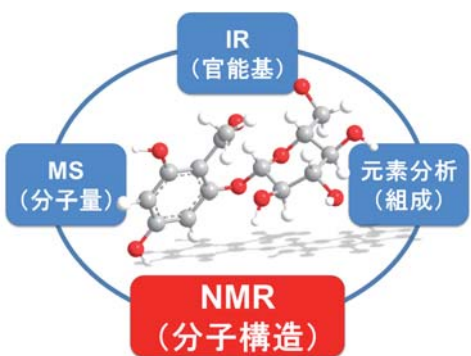


図 1 有機化合物の構造解析手法

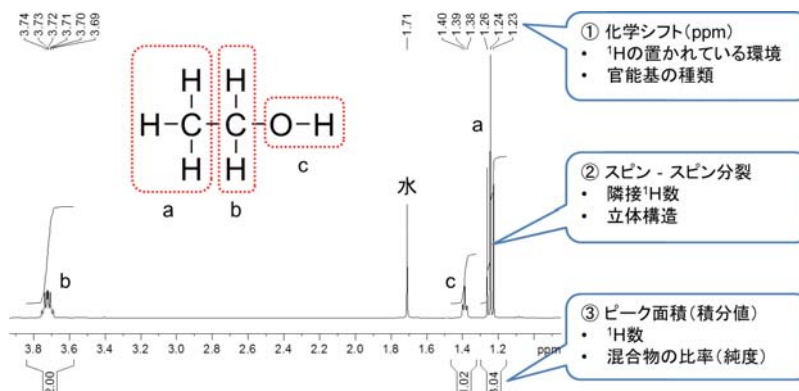


図 2 NMR でわかること (^1H NMR の場合)

複雑な構造でもわかります！ ～二次元 NMR～

化学産業部 合成技術グループ 森 めぐみ

はじめに

有機化合物の構造決定は、P.3 で述べたとおり、MS、IR、一次元 (1D) NMR などの情報を組み合わせて行います。測定試料が複雑な構造を有する天然由来化合物や未知の有機化合物の構造決定においては、1D NMR からだけでは十分な情報を得ることができない場合があります。このような場合において有用な手法となるのが二次元 (2D) NMR です。

本稿では、当センターで行った梅果肉抽出物中の未知成分の構造解析を例に、2D NMR の活用法について紹介します。

2D NMR による構造解析

1D NMR では構造決定が難しい場合に効果的な手法となる 2D NMR には、 ^1H - ^1H 相関スペクトルである ^1H - ^1H COSY、 ^1H - ^{13}C 相関スペクトルである HSQC、HMBC などが挙げられます (図1)。 ^1H - ^1H COSY は「隣り合う炭素に結合する水素の組み合わせ」についての情報が得られます。また、直接結合した ^1H と ^{13}C の異種核相関 ^1H - ^{13}C HSQC では「どの水素がどの炭素に結合しているか」を知ることができます。さらに、2～3 結合隔てた ^1H と ^{13}C の異種核相関 ^1H - ^{13}C HMBC では「2～3 結合離れた炭素と水素との関係」が明らかになります。

例として梅果肉に含まれる未知成分の構造解析を見てみましょう。ここでは MS、1D NMR から分子の部分構造を推定し、2D NMR より分子全体の構造解析を行いました。この未知成分は梅果肉に含まれる複数の成分から数段階の精製スキームを経ることによって単離精製しました。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR により未知試料は芳香環と糖類の存在が示唆され、さらに詳細に構造を決定するために 2D NMR 測定を行いました。

^1H - ^1H COSY、 ^1H - ^{13}C HSQC (重メタノール中で測定) さらに MS より得られた情報 (Mass (m/z) = 330.1, 169.1) から未知試料は「2,4,6-トリヒドロキシアセトフェノン構造」および「ピラノース構造」の存在が示唆されました。しかし、これらの情報だけでは 2,4,6-トリヒドロキシアセトフェノン骨格にピラノース構造のどの炭素が結合しているかを確認することができません。この段階では未知試料の構造は同じ分子量をもつ A タイプと B タイプの二つの構造の可能性が考えられました (図2)。

そこで、重 DMSO 中での ^1H - ^1H COSY によりピラノース構造の 6 位の炭素に結合した水素と OH 基との間の相関について観測しました (図3)。その結果、未知成分は A タイプの構造では見られない相関 (赤色四角部分) であることがわかり、ピラノース部分の 1 位の炭素と 2,4,6-トリヒドロキシアセトフェノン部分の水酸基が結合した B タイプの構造にあることが確認できました。

おわりに

2D NMR には上記の方法だけでなく、装置の進歩による新しい手法や後述の DOSY 法 (P.7) など非常に多くの有用な手法があります。事例のように 1D NMR 法だけでは分子構造の十分な情報が得られない場合には、2D NMR を活用することによって分子構造の解析をより詳細に行うことができます。複雑な構造を有する化合物や未知の有機化合物の構造解析など 2D NMR 法をご検討の際には、お気軽にお問い合わせください。

※本稿の梅果肉に含まれる未知試料の構造解析については近畿大学との共同研究で文部科学省産官学連携促進都市エリア事業において実施し、第 10 回産総研・産技連 LS-BT 合同研究発表会において発表しました。



図1 2D NMR の手法の例

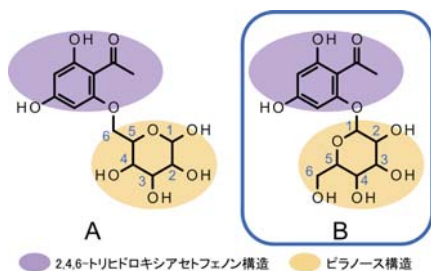


図2 梅果肉から抽出された未知成分の推定される構造

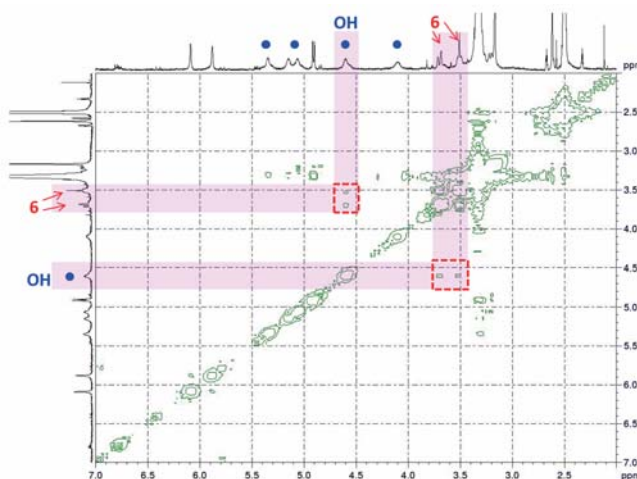


図3 ^1H - ^1H COSY スペクトル

変化量もわかります！ ～合成反応の追跡～

化学産業部 合成技術グループ 森 岳志

はじめに

例えば、A と B を混ぜて C を作りたい時、「混ぜてすぐにできるのか、あるいは数日後にできるのか?」、はじめて作る時は途中経過がどうなっているのかと思うことでしょうか。このように何かに変化していく時、その経時変化を追うことはモノづくりのあらゆる場面で必要となってきます。そして「何を」調べるかによって分析の種類を選択しなければいけません。では、NMR を使うことで「何を」調べることができるのでしょうか?これまでの章の紹介で有機物であれば、化学構造の詳細を把握できるということがわかるといえます。有機物の構造が徐々に変化しているのであれば NMR を使って、その「変化量」を追跡することができます。本稿では、ある反応の途中経過を NMR で分析しながら反応物の変化を観測した結果について紹介します。

反応物の変化の追跡

安息香酸 (A)、n-オクチルアルコール (B) をトルエンに溶かし、硫酸を酸触媒としてエステル合成反応を行いました。得られる化合物は安息香酸のオクチルエステル (C) です (図 1)。では、実際に ^1H NMR のスペクトルを見てみましょう。まず反応開始直後は、A と B がそれぞれ確認でき、それ以外の構造のシグナルは全く見られません (図 2、図 3 0h)。図 3 に反応開始直後から 18 時間後までの反応溶液の ^1H NMR スペクトルの経時変化を示しました。反応を開始してから 1 時間後、8.05 ppm 付近に別のシグナルが見えてきました。これは生成物 C の芳香環に由来するシグナルと考えられます。(通常、エステル化ではアルコール由来のシグナル変化を観測しますが、今

回は水酸基のシグナルと重なるものもあったため芳香環部分で比較しています。) この時の原料の変換率は、8.05 ppm と 8.13 ppm のシグナルの積分値の比較から 10 % となります。その後、3、7、18 時間と反応が進むと変換率は 31 %、57 %、88 % となっていることがわかりました。このように反応途中の NMR を見ると、どの程度反応が進んでいるかが反応中のサンプルを少量採取するだけでわかります。

今回の例では、エステル化により芳香環のシグナルが高磁場側にシフトしていることから、C の芳香環の電子密度が高くなっていることが示唆されます。もし、全く新しい合成反応を試みる場合には、このような電子状態の変化が生成物の構造を予想する上で役立ちます。また、副生成物ができる場合は、その構造を読み取り、副反応が起きないような反応経路につなげることもできます。

おわりに

今回は、ある物質を作る時の途中経過を観察しましたが、逆にある物質が分解する時も同様に分析することが可能です。どこが分解して構造が変化しているのかを解析できれば、その原因を特定したり、分解のスピードを把握したりできます。

このようにして一定時間ごとに NMR 測定を行うと、物質の構造の経時変化が良くわかります。研究開発から品質管理まで使い方によって幅広く活躍できると思いますので、分析法のひとつとして利用してみたいはいかがでしょうか。また、今回はシグナルの相対的比較による化合物変換率について紹介しましたが、予め量のわかっている標準物質を用いることで、物質の定量にも応用することができます。お気軽にお問い合わせください。

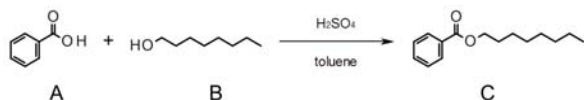


図 1 安息香酸オクチルの合成スキーム

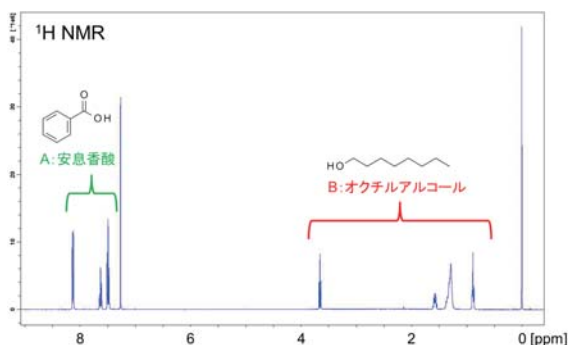


図 2 反応開始直後の ^1H NMR スペクトル

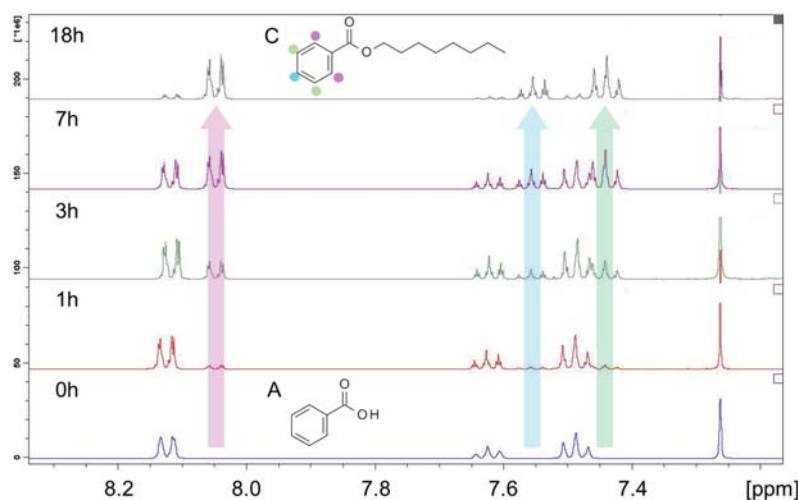


図 3 反応溶液の ^1H NMR スペクトルの経時変化

いろいろな元素も測れます！ ～多核 NMR 測定～

化学産業部 分析評価グループ 多中 良栄

はじめに

NMR 測定といえば ^1H NMR や ^{13}C NMR を思い浮かべられる方が多いのではないのでしょうか。実際、有機化合物の分析・構造解析に用いられることの多い NMR 測定では、有機化合物の基本骨格をなす炭素や水素を観測することが最も日常的な方法となっています。

しかし、NMR で観測できるのは水素核や炭素核だけではありません。スピン量子数が 0 ではない核なら観測可能であり、ほとんどの元素はスピン量子数が 0 ではない同位体をもっているため原理的には大半の元素が NMR で「みえる」こととなります。ただし、みえやすい核とみえにくい核があります。本稿では、比較的にみえやすいリン核 ^{31}P の NMR について紹介します。

^{31}P NMR について

リン核 ^{31}P は、NMR の測定感度も良く ^1H 、 ^{13}C について良く測定される元素のひとつです。NMR でみえやすいことに加え、P は生体や触媒などにもよく見られる元素であり、 ^{31}P NMR 測定により分子の構造について重要な情報を得ることができます。

^{31}P NMR で分かること 1

まず、実際に ^{31}P NMR を見てみましょう。図 1 にトリフェニルホスフィンとリン系酸化防止剤である、Irgafos 168 の ^{31}P NMR スペクトルを示します。トリフェニルホスフィンの「P」は -5 ppm に、Irgafos 168 の「P」は 130 ppm に観測されます。リンに結合する原子団の違いにより、化学シフトが大きく異なることがご確認いただけたと思います。MS による分子量測定や ^1H 、 ^{13}C NMR などの情報と合わせることで化合物を同定することも可能となります。

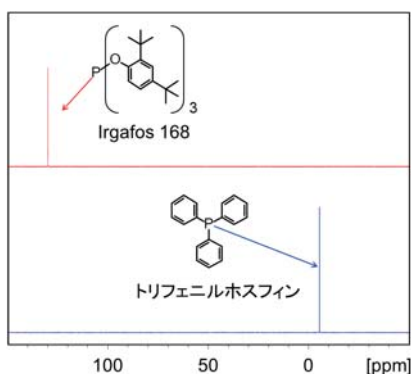


図 1 トリフェニルホスフィンと Irgafos 168 の ^{31}P NMR

^{31}P NMR で分かること 2

図 2 には、トリフェニルホスフィン（上段）と酸化の進んだトリフェニルホスフィン（下段）の NMR スペクトルを示します。左図は、 ^1H NMR スペクトルですが、上段のトリフェニルホスフィンと比較して、下段はトリフェニルホスフィン以外にもシグナルのある混合物であることはわかりますが、何がどのくらい混合しているのかということを知ることは困難です。

右図の ^{31}P NMR スペクトルでは、下段ではトリフェニルホスフィンの -5 ppm のシグナル以外に、29 ppm にトリフェニルホスフィンオキシドの「P」に相当するシグナルが明確に観測されています。また、この 2 つのピークの面積比は 96 : 4 であることから、トリフェニルホスフィンの約 4% が酸化していることがわかります。

このように ^{31}P NMR では、-III 価の「P」と -I 価の「P」を容易に区別できます。したがって、例えばリン系酸化防止剤や、リン系配位子などの酸化状況を見積もることもできます。

おわりに

本稿では ^{31}P NMR を紹介しましたが、ほかにも ^{15}N 、 ^{27}Al 、 ^{29}Si など多くの元素が ^1H や ^{13}C と同程度の簡便さで測定することができます。

お手持ちの化合物にはどのような元素が含まれていますか？ 今までと違った核種で NMR を「みて」みることによって、新しいことがわかるようになるかもしれません。

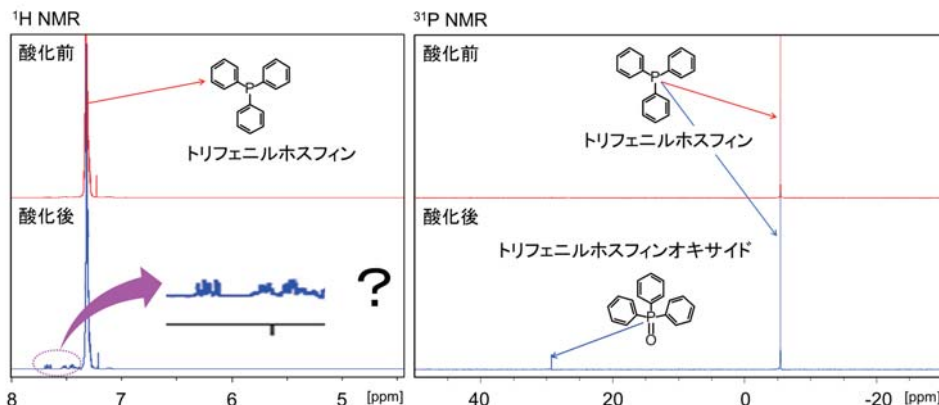


図 2 トリフェニルホスフィンの ^1H （左図）、 ^{31}P （右図）NMR スペクトル

混ざっていても大丈夫！？ ～ DOSY 測定～

化学産業部 合成技術グループ 森 一

はじめに

NMR を用いた有機化合物の構造解析は通常、クロマトグラフィー、再結晶等の手法を用いて単一成分に分離、精製したサンプルを用いて行われるのが一般的です。これは混合物の NMR スペクトルが、単純に複数の成分の足し算となるため、どのシグナルがどの成分由来かを判別するのが極めて困難となり、測定データが化学構造を同定する上で有効なものとなり得ないためです。

しかし、最近の NMR 装置の進歩およびパルスプログラムの開発により、混合物であってもスペクトル分離ができる手法 (DOSY 法) が開発されてきています。本稿では DOSY 法の概要について説明します。

DOSY 法について

DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy) 法は分子の拡散係数の違いで NMR スペクトルを分離する手法です。異なる磁場勾配強度で測定された NMR 信号の強度変化は拡散係数に依存することに基づいた測定方法で、磁場勾配パルスが利用可能な NMR 装置であれば基本的に測定可能です。

拡散係数の違いに基づいているため分子量が異なるサンプルであればスペクトル分離ができる可能性があります。そのため理論的には複数の混合物でも、分子量がある程度異なればクロマトグラフィー的手法で分離しなくても、そのままの状態でも構造解析を行えることとなります。

測定例 1

図 1 (左) の ^1H NMR スペクトルは、一般的によく使用される低分子「混合物」の NMR スペクトルです。このスペクトルを一見しただけでは、どのシグナルの組み合わせが同じ化合物由来かということは判断が難しいですが、DOSY 法を用いることで判断可能となります。図 1 の右側は同じサンプルの

DOSY 法での測定結果です。縦軸が拡散係数、横軸が ^1H NMR スペクトルになります。中央部に相関シグナルが確認できますが、縦軸の数値がほぼ同じ領域にあるシグナルは同一化合物由来のシグナルと判断できます。この場合、縦軸数値でシグナルを分類すると緑色と青色の部分に分けることができ、二種類の混合物と推測できます。実際、図 1 は酢酸エチル (分子量:88) とトリフェニルホスフィン (分子量:262) の混合物で 200 程度の分子量の差できれいにスペクトルが分離できることがわかります。

測定例 2

図 2 (左) は古い電線の被覆部位の重 THF 溶解成分の ^1H NMR スペクトルです。幾つかの成分の混合物と推測されますが、このデータだけでは構造解析は困難です。同じサンプルを DOSY 法で測定した結果が図 2 の右側の図です。拡散係数の小さい低分子 (青色) と大きな高分子 (緑色) の少なくとも二種類以上の混合物であることがわかります。

電線の被覆には塩化ビニル樹脂が利用されることもあることから、上記スペクトルから塩化ビニル樹脂 (高分子) と可塑剤 (低分子) の混合物と推測されます。

おわりに

以上、DOSY 法の概要について説明させていただきましたが、構造解析のためには分離精製された高純度サンプルを用いるのが望ましいのは変わりありません。ただ、サンプルによっては分離精製が困難な場合もあるかと思いますので、お気軽にお問い合わせください。

また、DOSY 法は化合物の会合状態の観察にも非常に威力を発揮します。開発製品で濃度による性質の変化や特定の化合物の取り込みなどの確認が必要なサンプルなどがあればお問い合わせください。

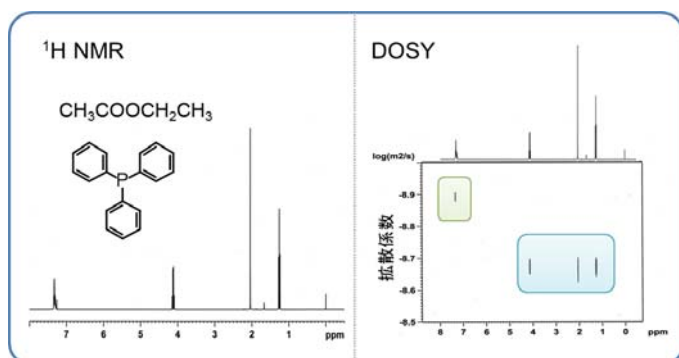


図 1 低分子の混合物での測定

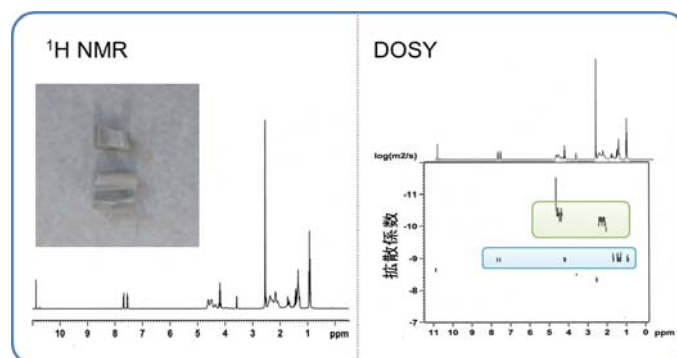


図 2 電線被覆材料の測定

溶けなくても測定できる？ ～固体 NMR 測定～

化学産業部 合成技術グループ 森 一

はじめに

「サンプルが溶媒に溶けるかどうか確認してください」。NMR 測定を依頼される方に、いつもお話しせてもらっているお決まりのフレーズです。

NMR 測定は重水素化された溶媒にサンプルを溶解して、溶液状態で測定するのが一般的です。これは溶液状態にすることで分子運動が大きくなり、有効な NMR スペクトルを得る上で障害となる各種相互作用（化学シフト異方性、双極子-双極子相互作用など）が平均化されるためです。では固体の NMR 測定は不可能なのでしょうか。NMR 測定装置の進化により、溶液状態と全く同じとはいえませんが固体サンプルの NMR 測定でも、有用な NMR スペクトルを得ることが可能となってきています。本稿では固体 NMR の概要について説明します。

固体 NMR について

固体サンプルの NMR 測定の場合は、先に述べた各種相互作用が低減された条件で測定する必要があります。化学シフト異方性の低減はマジックアングル (54.7°) とよばれる角度でサンプルを高速で回転させることで、また双極子-双極子相互作用の低減には高出力のデカップリングを行うことで可能となります。

これらの測定は通常の溶液測定の条件変更だけでは対応できないため、専用の付属装置が必要となってきます。当センターでは、試料容器径 7 mm に対応した固体 NMR 測定用のプローブを保有しています。測定対象の観測核は ^1H ～ ^{31}P まで対応可能ですが、 ^1H の場合スペクトル全体に対してピーク幅が大きく有用なデータが得られないため ^{13}C 、 ^{27}Al 、 ^{29}Si などの測定が一般的です。

固体サンプルについて

測定サンプルは、合成高分子、無機材料、食品素材など磁性を持たない固体サンプルであれば基

本的には測定可能です。ただし、固体 NMR 測定は上述のように高速でサンプルを回転させながら測定が行われるので、サンプルは試料容器へ均質に充填される必要があります。そのためサンプルは大きな塊状ではなく、細かく粉碎されている粉末状の形態であることが望ましいといえます。

サンプルの測定例

固体 NMR 測定の利点は何でしょうか。まず 1 番目は溶液化困難なサンプルを測定できることです。高分子や無機材料で溶媒に溶解しにくいサンプルの測定では固体 NMR は非常に威力を発揮します。

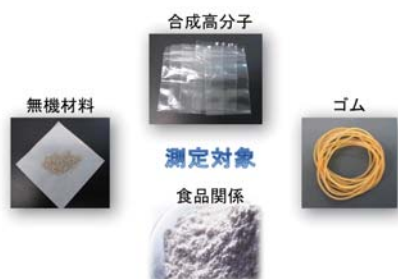
図 1 はポリエチレン樹脂の固体 ^{13}C NMR 測定の結果です。ポリエチレン樹脂は一般的な溶媒には溶解しないため、溶液では特殊な条件が必要です。固体 NMR であれば特別な処理をすることなく簡単に測定でき（溶液と比べてピークはブロードですが）、必要に応じて共重合組成等の解析も可能です。

2 番目の利点はサンプルを「そのままの状態を観測」できることです。溶液化により変質するサンプル等の測定で非常に有用です。図 2 は D-グルコースの ^{13}C NMR スペクトルを示しています。グルコースは水溶液中において、アノメリック炭素上で異性化を起し、別の異性体に変化してしましますが、固体 NMR ではそのような変化を起すことなく「そのままの状態を観測」できています。

おわりに

固体 NMR は、溶液 NMR と比べてピークのブロード化、サンプル調製の手間などの課題はありますが、サンプルによってはその課題を補っても余りあるほどの結果をもたらしてくれる非常に強力な分析のツールになります。本稿関連内容はもちろん、それ以外にも NMR 関連でご興味のある点などございましたらお気軽にお問い合わせください。

○固体 NMR で測定できるもの



- ▶ 溶媒不溶物の測定
- ▶ サンプルそのままの状態での測定
- ▶ 分子運動に関するデータの取得

○実際の測定例

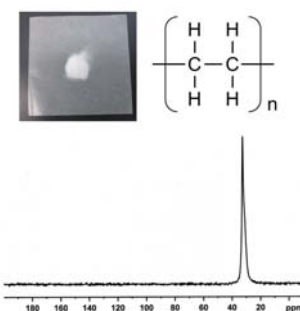


図 1 ポリエチレン樹脂の固体 ^{13}C NMR スペクトル

固体測定では溶液化による変化を気にすることなく測定できます。

固体測定

溶液 (D_2O) 測定
(調製後すぐ)

溶液 (D_2O) 測定
(調製後2日)

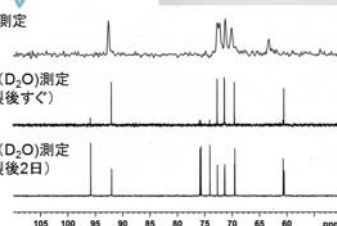


図 2 D-グルコースの ^{13}C NMR スペクトル

技術情報誌
編集・発行 テクノリッジ
和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地

発行日/2014年11月28日
TEL/073-4477-1270
FAX/073-4477-010

印刷/御坊市 隆文社印刷所
住所/御坊市 5-1-1
TEL/073-822-0115