



目 次

分析機器解説シリーズ(2)・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
核磁気共鳴吸収装置と多核種用 FT 型 NMR

中央分析センターの建物・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

中央分析センター機器の利用状況・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

お知らせ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
（1）昭和58年度特別設備（1000万円以下）について
（2）センターにおける放射線取扱者の登録について
（3）研究会および講演会について
（4）講習会について
（5）センター報告について

お願い・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10

分析機器解説シリーズ(2)

核磁気共鳴吸収装置と多核種用 FT 型 NMR

生産科学研究所 森 章

今回、この分析機器解説シリーズで取上げる機器は中央分析センター登録横器の核磁気共鳴吸収装置 (JEOL FX - 100、日本電子社製、昭和 52 年度生産科学研究所に設置) と多核種用 FT 型 NMR (JEOL FX - 100、日本電子社製、昭和 56 年度生産科学研究所に設置) である。ここでは、これらの機器の特徴や使い方を述べ、その結果どのようなことが判るかについて概説したい。

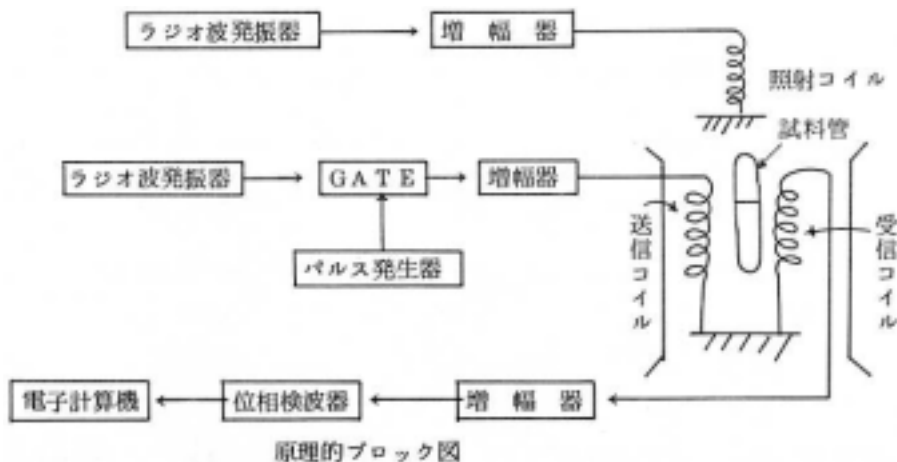
ここ 10 数年来、高分解能 NMR の進歩はハードウェア、ソフトウェア両面で目ざましく、特に次の 3 点に力が注がれた。これらの進歩はパルスフーリエ変換 (pulsed Fou -

- 1) 検出感度の向上
- 2) 化学シフトの拡大
- 3) 測定核種の拡大

rier Transform) NMR 法 (FT - NMR) と超電導磁石を用いる超高磁場 NMR (220 ~ 600MHz) に負う所が極めて大きいことは周知のことである。

そこで初めに、パルス FT - NMR の原理について解説せねばならないが、詳細に述べることは必ずしも必要と思われないので、次に簡単に説明する。

まず、パルス FT - NMR の装置については、大きく分けると、パルス NMR 分光計と電子計算機ならびにデータ処理のための種々のハードおよびソフトウェアからなる。その原理的ブロック図を下に示す。



共鳴周波数を発振器でつくり、パルス発生器からのパルスを開閉してラジオ波パルスにし、増幅して送信コイルに送る。このラジオ波パルスを測定対象核種（たとえば ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F ……など）が才差運動する周波数の全領域に照射し、化学シフト全領域のスピンを励起して、NMR信号を受信コイルで検出する。その信号を増幅し、適当な周波数に位相検波し、電子計算機で信号をフーリエ変換することによって、従来のCW (Constant wave) NMRと同じスペクトルを得ることができる。なお、照射コイルは ^{13}C 核を測定するときに、最も頻繁に用いられる“ ^1H 完全デカップリング”法に必要なので、送信コイルと別に取付けてある。

この様にFT-NMR法では従来のCW-NMR法のように磁場または周波数を掃引することなくパルス波で一度に共鳴させてスペクトルを得ることができるので、緩和時間が途方もなく良い場合以外は時間的に節約できる。よって、 ^{13}C や ^{15}N などの天然存在比が低く、磁気回転比の小さくて感度の低い核種の測定を容易にした。このような観点から、FT-NMRが最もその真価を発揮したのは天然存在比が1.11%と低い ^{13}C や更にその1/3の存在比の ^{15}N のNMR測定であると言える。特に、有機化合物の重要な構成元素である炭素のNMRが ^1H -NMRと同様の手軽さで測定できるようになったことは構造決定や反応機構解析に極めて有効な手段を提供したことになる。従って、純粋な試料が得られさえすればFT-NMRの測定が可能となり、低濃度試料を研究対象とせねばならない場合には、非常に有用な方法である。

それでは具体的にどのようなことができるかということに触れるが、多くの新しい応用分野が拓かれつつある現状で、上記機種種の通常の測定で得られる情報を特に ^{13}C NMRについてまとめてみることにする。

測定できる核種は理論的には磁気モーメントを持つ全ての核種が対象であるが、両機器とも ^1H 、 ^{13}C の測定を主に行う。多核種用NMRはこの他主に ^{19}F 、 ^{15}N 、 ^{31}P を測定対象としている。試料は通常5mmの試料管に入れ、重水素化溶媒（通常、重水素化クロロホルム CDCl_3 を用いる）の溶液とする。重水素化溶媒を用いた場合は、溶媒自身のDが異核内部ロックの役目を果たすが、軽水素溶媒や四塩化炭素のような水素を含まない溶媒を使うときは、試料の近くに重水素化溶媒を封入したキャピラリーを用いる。化学シフトの内部基準としてはテトラメチルシラン(TMS)を用いる。重水などTMSが不溶の溶媒のときは2,2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸ナトリウム(DSS)で代用する。スペクトルを測定するにあたっては濃度が高い方が積算時間も短くてすむが、高濃度のためにシグナルの線幅の広がり、濃度変化による化学シフトの相違などの弊害が

生じることもある。一方、非常に希薄溶液の場合には、 ^1H -NMR測定のために使用する“100%”重水素化溶媒のように、 ^{13}C -NMRでは ^{13}C の含有量を少くした“100%” ^{12}C 重水素水溶媒を利用するとよい。また、種々のマイクロセルを用いれば濃度が2～3倍程度高くなるので、測定時間を大幅に短縮できる。

さて、このようにして測定できた ^{13}C -NMRスペクトルからどのような情報が得られるか。そのためにはシグナルの帰属を確定することが第一に必要な情報が、この帰属に必要な化学シフト値、スピン結合定数、緩和時間などのパラメーターについて説明する。

1) 化学シフト

^{13}C の化学シフトは通常の有機化合物で約0～250 ppmに及ぶ。基本的な化学シフトとして、 $s\text{p}^3$ 炭素は0～100 ppm、 $s\text{p}^2$ 炭素では100～220 ppm、 $s\text{p}$ 炭素は50～120 ppm付近に現われる。勿論これらの値は一応の目安であり、置換基などの影響で変動する。この化学シフトに対する置換基の効果はかなりよい加成性が成立つので、置換基効果はシグナルの帰属に有用である。(置換基効果とは水素原子をある置換基に置きかえたときに生じる化学シフトの変化量を ppm 単位で示したものである。置換基に直接結合している炭素に生じる効果を 効果とよび、以下順次 、 、 … 効果と呼ぶ。)

2) スピン結合定数

通常の有機化合物の自然存在比 ^{13}C -NMRスペクトルに現われるスピン結合の大部分は $J_{^{13}\text{C}, ^1\text{H}}$ で、 $J_{^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}}$ は強度が小さいので現われない。 J 値の大きさや符号は結合する核の種類、介在する結合数によっておおむね定まり、核の有効電荷、混成軌道中の s 軌道の割合、相互作用をする核の空間的配置などの影響を受ける。

3) 緩和時間

緩和とはラジオ波パルスで全化学シフト領域を励起させたのちに、元の状態へ復帰していく過程のことであり、スピン-格子緩和 (Spin-Lattice Relaxation、 T_1) とスピン-スピン (Spin-Spin Relaxation、 T_2) とが知られている。緩和時間はFT-NMR法によって容易に測定できるようになったパラメーターの1つである。 ^{13}C T_1 から得られる情報としては、炭素原子に結合する水素の数、分子運動の異方性、分子の内部回転についての知見が得られる。この緩和時間の差を利用してシグナルの分離を行う方法がある。それは T_1 の差を利用するSEFT法 (Water Eliminated FT) と T_2 の差を利用するSEFT法 (Spin Echo FT) である。前者は溶媒中の水(H_2O)の T_1 が5～15秒と一般の試料の T_1 よりも長いことを利用して、水のシ

グナルを除去するものである。S E F T法は大きなシグナルの肩に乗った小さなシグナルを明瞭にとりだすのに使われる。このように時間的な差を巧みに利用するものであるために、たまたま同一の化学シフトを持つ場合にでもシグナルを分離できる点が特に注目される。

以上、化学シフト、結合定数、緩和時間などのパラメーターについて説明した。これらの情報を得るためにいろいろな手法が使われるので、その手法、特に種々の二重共鳴法と得られる情報についてまとめる。

手 法	得られる情報
<ul style="list-style-type: none"> ・ ^1H完全デカップリング ・ オフレゾナンスCWデカップリング ・ 選択的 ^1Hデカップリング 	<ul style="list-style-type: none"> c 値、炭素数、炭素の種類 炭素の種類、結合する水素の性質 帰属が既知の水素をもつ炭素シグナルの帰属
<ul style="list-style-type: none"> ・ オフレゾナンス広帯域(またはノイズ)デカップリング ・ NOE 消失 ^1H完全デカップリング ・ NOE による増大のある ^1Hノンデカップリング 	<ul style="list-style-type: none"> 水素をもたない炭素シグナルの数 炭素数 $J_{^{13}\text{C}, ^1\text{H}}$ 値

次に、測定試料に何らかの手を加える方法とそれによって得られる情報について表にすると次のようになる。

手 法	得られる情報
<ul style="list-style-type: none"> ・ 溶媒の変換 ・ 酸・塩基の添加 	<ul style="list-style-type: none"> 重なったシグナルの分離、特殊な相互作用 イオン化する置換基のまわりのシグナルの変化
<ul style="list-style-type: none"> ・ シフト試薬 	<ul style="list-style-type: none"> 重なったシグナルの分離、分子の立体配置、立体配座またはそれらに基づいたシグナル帰属
<ul style="list-style-type: none"> ・ 緩和試薬 	<ul style="list-style-type: none"> 炭素数、T_1 値の変化、分子の立体配置、立体配座、またはそれに基づいたシグナル帰属

<ul style="list-style-type: none"> ・ 重水素置換 ・ ^{13}C または ^{15}N 標識 ・ 温度変化スペクトル 	^2H 置換された炭素シグナルの帰属、 c 値の同位体効果、 $J_{\text{C}, \text{D}}$ 値、 T_1 の変化 標識 ^{13}C シグナルの帰属 $J_{\text{C}, \text{C}}$ 値、 $J_{\text{C}, \text{N}}$ 値 易動分子かどうか、炭素の数
--	---

最後に、最近頻繁に使われている INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) 法について紹介する。この手法は炭素の級数を決定するのに使われているオフレゾナンス CW デカップリング法 (SFORD 法) に代るものとして開発された。特に、炭素数が多く、SFORD 法では複雑なパターンになって解析しにくい場合に有効である。また、感度も ^1H 完全デカップリングよりも良いし、測定時間がかせげることも有利な点である。

以上、表題機器でどのようなことが判るかについて解説したが、今や世界は高磁場 FT - NMR の時代である。(FT - NMR の重要性については竹下先生がセンターニュース Vol.1. No.1. p.5 (1983) に詳しく述べられているので参照されたい。) 今後ますます高磁場 FT - NMR の応用面での進歩がめざましくなると予想され、それに伴ってより多くの機能をもつ高磁場 FT - NMR が必須の分析機器となることを付加えて、この解説シリーズを終わりたい。

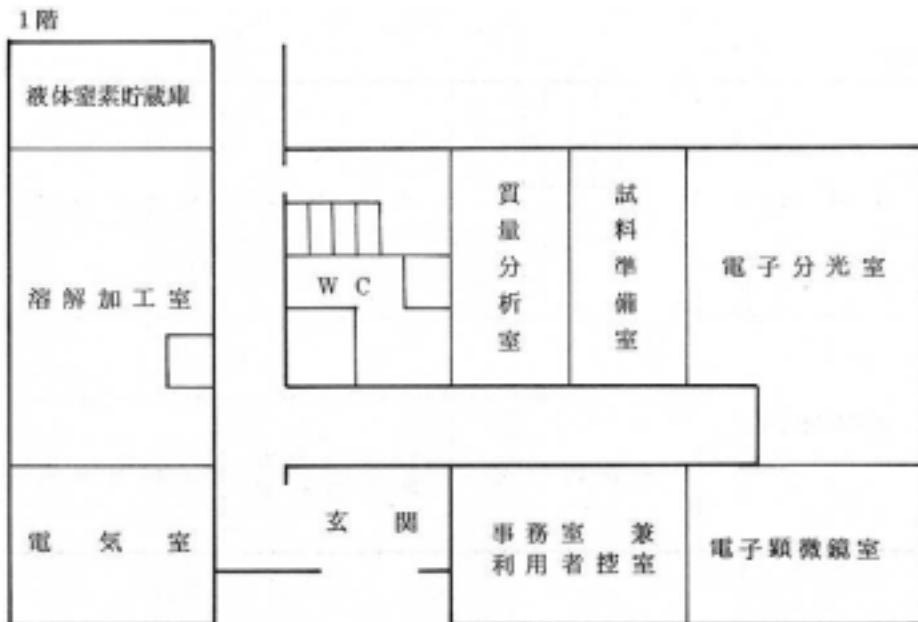
中央分析センターの建物

中央分析センターの建物（筑紫地区、1340 m²、3階建）につきましては、第1回のセンターニュースでお知らせいたしましたように、9月初に着工し2月末には完成の予定です。建物の仕様および各室の配置などにつきましては、“センター建物に関する小委員会”において度々検討を重ねた結果、次のように決定しましたのでお知らせいたします。

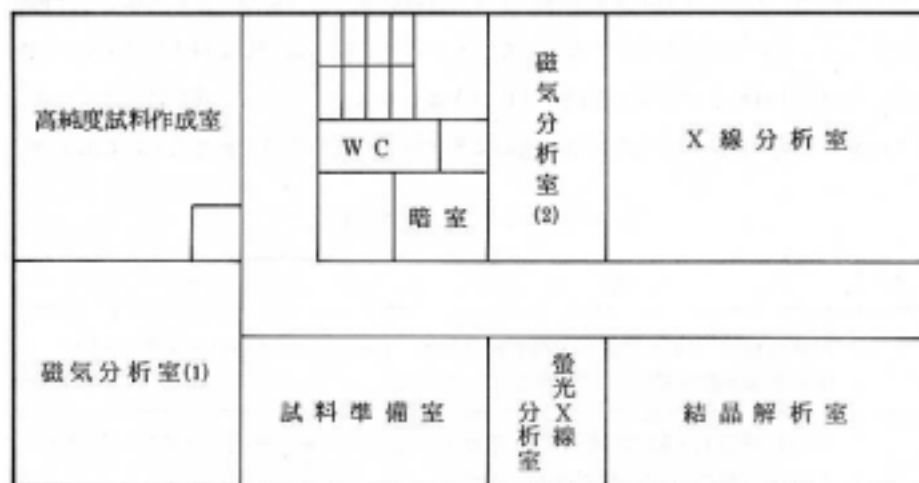
中央分析センターの建物の構成

階	室名
1	質量分析室・電子分光室・電子顕微鏡室・溶解加工室・液体窒素貯蔵庫・事務室兼利用者控室・試料準備室・電気室
2	磁気分析室(1)・磁気分析室(2)・蛍光線分析室・線分析室・結晶解析室・高純度試料作成室・試料準備室・暗室
3	計算機室・熱分析室・分光分析室・試料準備室・暗室・センター長室兼資料室 教官研究室・共同利用研究室

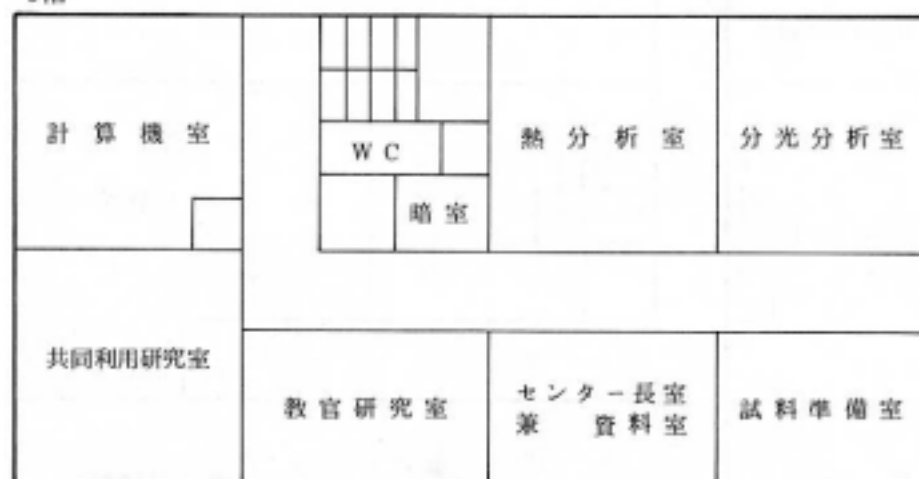
中央分析センター平面図



2階



3階



中央分析センター機器の利用状況
(昭和 57 年度)

装 置 名	所 属	件 数	時 間	装 置 名	所 属	件 数	時 間
N M R	応・4	343	57	微量水分測定装置	センター	1525	168
N M R	合・5	393	96	シンクログラフ	センター	473	325
N M R	合・2	310	104	シンクログラフ	合・4	81	12
N M R (FT-60MHz)	合・1	374	107	ガラスキャピラリー作成装置	センター	1	1
N M R (FT-90MHz)	合・1	11	4	表面積測定装置	応・3	8	32
常磁性共鳴吸収装置	合・2	359	585	表面張力測定装置	センター	24	22
走査型電子顕微鏡	応・1	27	113	光透過式程度分布測定器	応・3	62	77
赤外分光光度計	合・5	232	151	繰り返し反射干渉計	電・4	8	2
分光けい光光度計	工 分	34	89	超伝導温度測定装置	材 開	9	34
原子吸光分光装置	センター	2668	318	直読式自動施光計	合・5	41	49
マイクロフォトメーター	センター	6	31	精密天秤	応・4	416	40
発光分析装置	冶・2	74	132	イオンコーティング装置	応・1	10	10
熱 天 秤	センター	57	97	プラズマデポジション装置	応・2	22	150
示差熱分析装置	センター	25	57	エスカ・スキャンニング オージェ表面分析装置	センター	14	75
示差走査熱量計	応・2	174	866				
精密分留装置	応・4	7	43				

お 知 ら せ

1．昭和 58 年度特別設備（1,000 万円以下）について

昭和 58 年度の特別設備として、フーリエ変換赤外分光光度計が認められました。本装置は工学分室（箱崎地区）に設置されることになり、工学分室幹事会で機種選定などが進められています。

2．センターにおける放射線取扱者の登録について

センター所属の線装置を利用される方は、九州大学放射線障害予防規則にしたがって放射線取扱者の登録を行うことが義務付けられています。センター（筑紫地区）の放射線管理は大学院総合理工学研究科、工学分室は工学部に委託されていますので、登録を希望される方はセンター事務室でお尋ね下さい。

3．研究会および講演会について

第 1 回のセンターニュースでセンター長から提案されました、分析や試料作成に関する横断的な研究会を設ける件は、今の所バイオセンサーおよびレーザーを用いる超微量分析などが候補として挙げています。差当っては、石橋信彦教授（工）を世話人として超微量分析の研究会を発足させることとし、具体的な内容や活動方針などに関しては今後詰めて行く方針です。講演会は超微量分析研究会を兼ねて開催いたします。講演会の期日その他は今の所未定ですが、決まり次第お知らせいたします。

4．講習会について

蛍光 X 線装置が 10 月末に設置されますので、この装置の取扱法と操作実習を兼ねた講習会を 11 月中旬に筑紫地区で行う予定です。この日時は決まり次第お知らせいたしますので、講習を希望される方は御自由に参加下さい。

5．センター報告について

センター報告の発行を 11 月末に予定しています。この報告には、研究報告、大型機器の解説、センターに関する諸規則および各種委員会委員などを掲載することを計画しています。センター報告は関係部局には配布いたしますが、特に配布を希望される方は、センター事務室まで御連絡下さい。

お 願 い

1．センターでは、講演会、講習会を適宜開催いたしますが、開催地としては、筑紫地区、箱崎地区、病院地区を適宜持回することを考えています。講演会、講習会に関する御意見、御希望がありましたらお寄せ下さい。

2．センターニュースは年 4 回発行の予定です。センターニュースでは分析相談や利用者の要望、御意見等も掲載していきたいと思っておりますので、電話あるいは文書でお寄せ下さい。

3．センターニュースの配布を希望される方は、センター事務室まで御連絡下さい。

中央分析センター事務室（筑紫地区）(学内) 239

工学分室事務室（箱崎地区）(学内) 5973