

NMR 学外研修（大阪大学理学研究科分析測定室）

鳥居実恵

工学研究科・工学部技術部 分析・物質技術系

はじめに

NMR（核磁気共鳴装置）は有機化合物の構造決定する上で有効な測定手法である。NMR 装置メーカーとして Varian 社、JEOL 社、Bruker 社などがあり、本工学研究科では Varian 社の NMR が数台共通機器として使用されている。各メーカーにより操作手法が異なる事、NMR の測定に関する応用方法は多岐に渡り、日々進歩している事から NMR に精通するには多くの知識と経験が必要となる。今回、より専門的な測定手法を身につける為、本工学研究科と同機種を使用されている大阪大学理学研究科技術部にご協力いただき、技術交流を図るとともに、NMR についての技術研修を行っていただいたので、報告する。

1. 安全講習

大阪大学においては毎年NMR担当者がNMRを測定するにあたっての注意点等安全講習を行っている。^[1]主にクエンチに対する危険性に関する説明を受けた。クエンチとは何らかの原因で（磁性体を衝撃させた、など人為的ミスから地震等の自然災害まで）超伝導状態が破れ液化ヘリウムが爆発的に気化する現象であり、酸素欠乏の原因になる。安全対策として大阪大学ではヘリウム噴出口にセンサーを設置し、感知したら自動的に窓が開放されるように工事がなされていた。クエンチが起こるとわずか数秒で液化ヘリウムが部屋に充満してしまう為、この装置も部屋からの待避時間を稼ぐ事が目的であり、そのことをふまえ、クエンチが起こった際には息を止め、一刻も早く部屋から退出し誰も立ち入らないようにする事が最優先である。こうした装置を設置する事ができた成果は長年にわたり安全講習を行ってきた事により得られた、と安全講習の重要性を説かれた。



図1 NMRの安全装置（左の写真はNMR本体に設置してあるセンサー、定置型の酸欠事故防止用検知警報器に連動させるより早く作動する。このセンサーが温度を感知することにより右の写真の枠で囲ってある非常用換気装置が停電時でも作動する仕組み。）

2. 測定

2-1 シム調整

NMRにおいて磁場を均一にするためのシム調整は最も重要な事項であり、これが適性でないと測定結果にも支障をきたす。調整するパラメータは多種類あるが、その中でも図2に示すように管の高さ方向（Z軸）の磁場が不均一だと測定に影響が出やすい（スピン系）。Z軸の調整後、スピニングサイドバンド（ピークの両側に生じる小さめのシグナル）が出る場合にはX軸、Y軸の調整も必要となる（ノンスピン系）。これまでは、シム調整をしながら測定をし、スペクトルを見てその形状から適正かどうかを判断し再びシム調整、という手法で行っていた。今回は磁場勾配パルスを用いて試料内の磁場を測定し、それに応じてシムの値を自動設定するグラジエントシムと呼ばれる調整法も学んだ^[2]。

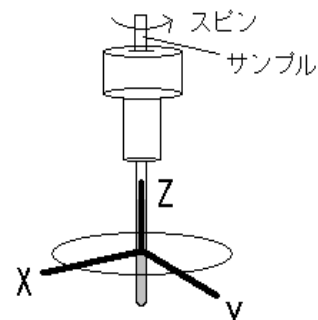


図2 装置における試料の状態

2-2 各種測定

試料は化合物1（図3）の重クロロホルム溶液を用いて¹H, ¹³C, と各種二次元測定を行った（図3～図6）。Varian社INOVA 600MHzで測定を行った。その際、パラメータの設定を各試料に適合する値を入力すれば、積算回数が1回でも測定が可能であることがわかった。二次元測定するにあたり、測定に関わってくるパラメータとしては、緩和時間（T1）、90°パルス（pw90）、データポイント数（ni）、混合時間（mix）等がある。これらのパラメータを試料ごとに測定して、設定する手間がスペクトルにおけるノイズを少なくする為に必須である。

緩和時間：磁化ベクトルがパルスを与えられてから基底状態（緩和状態）に戻るまでの所要時間

90°パルス：磁化ベクトルをちょうど90°回転させるのに等しいRFパルスのこと

データポイント数：採取するデータの数。多いと分解能が上がるがその分測定に時間がかかる

混合時間：一つの核と相互作用のある2つ目の核へ磁化を移動させる時間

2-3 FID データ処理

得られたFIDをフーリエ変換し、スペクトルとして検出する。その際、ウィンドウ関数の設定によっても処理後のスペクトルが若干異なる^[3]。FIDの波形に応じたウィンドウ関数を設定する事でよりS/Nの良いスペクトルが得られた。その他にも、位相補正等細やかなテクニックを教示いただいた。

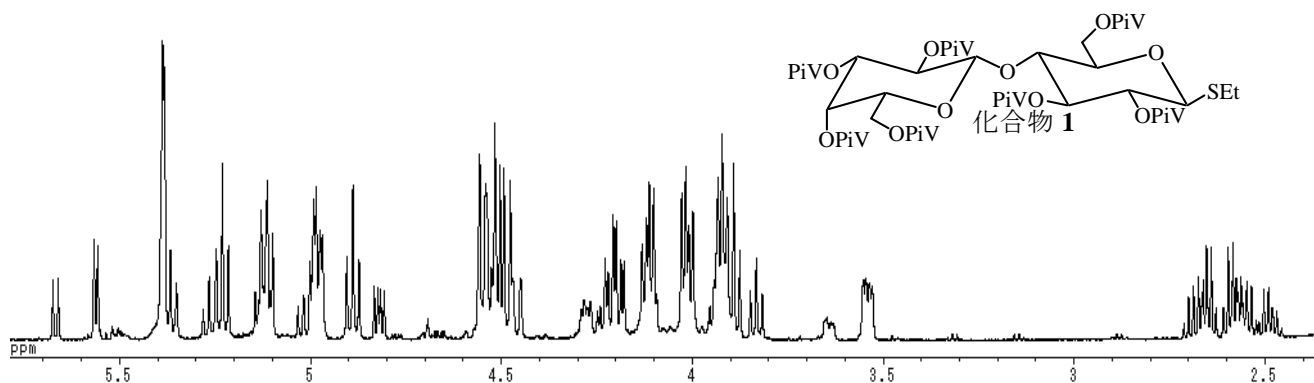


図3 化合物1の¹H NMR (600 MHz)

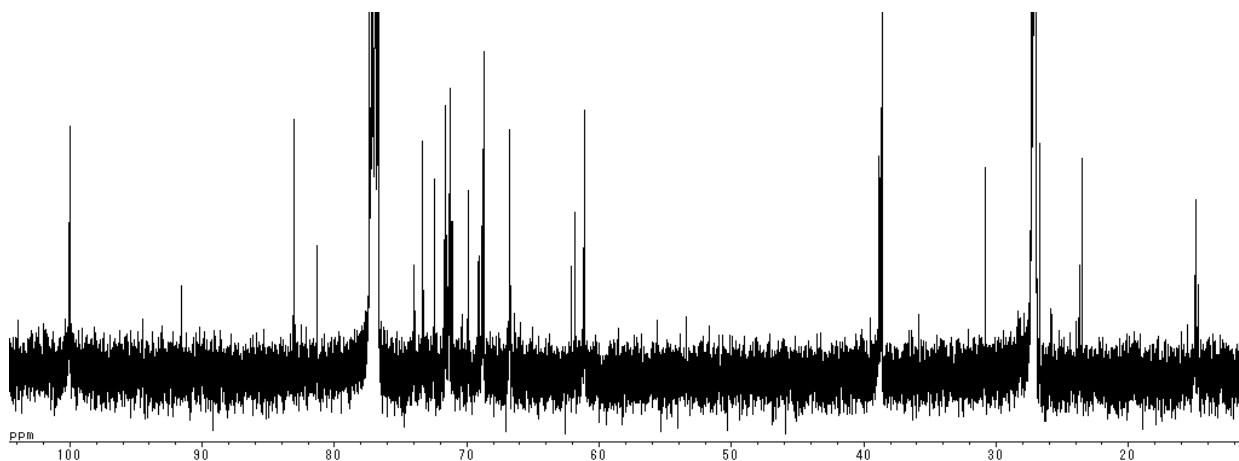


図4 化合物1の ^{13}C NMR

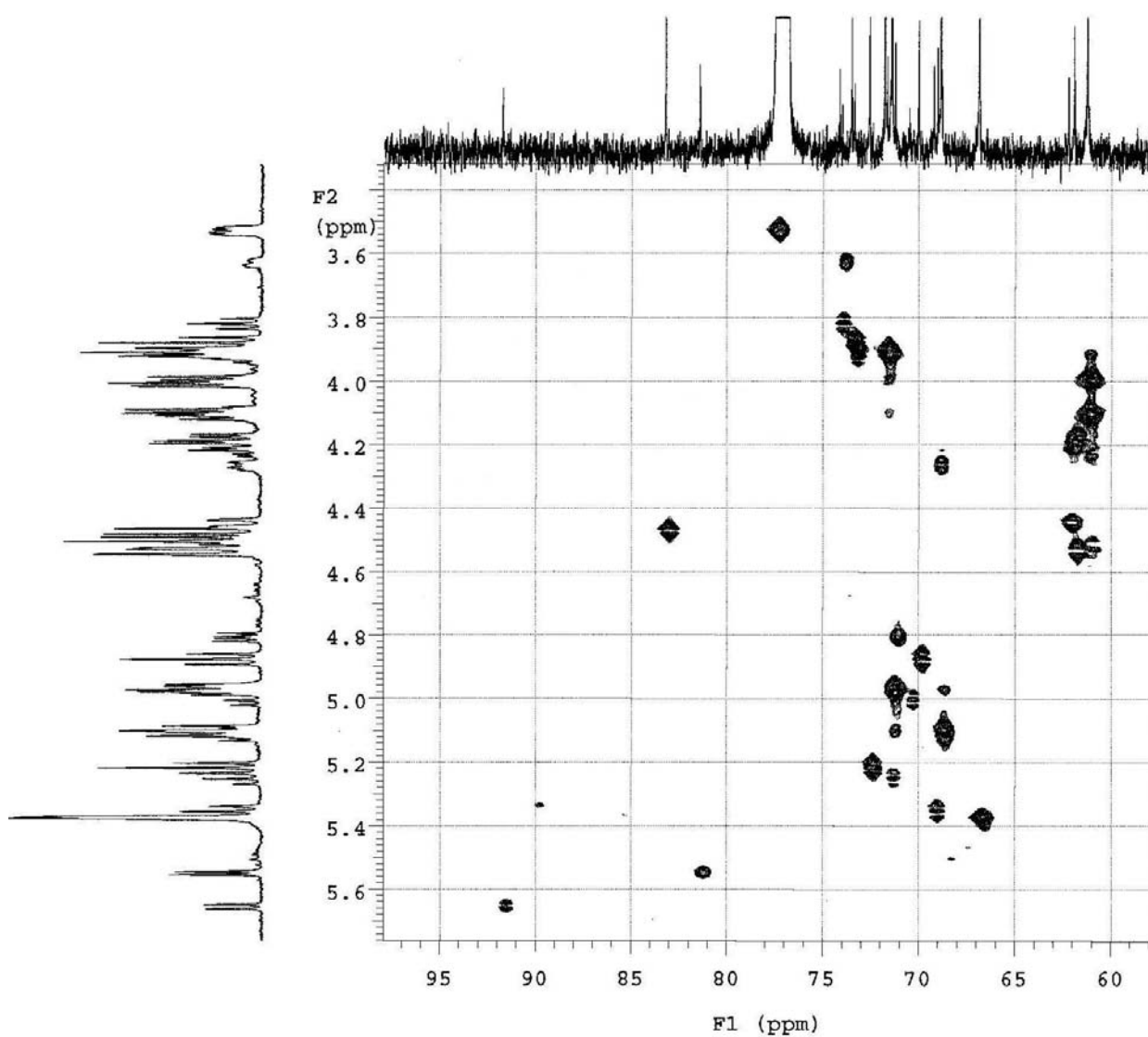


図5 化合物1のgHMQC (^1H と ^{13}C の異種核相関スペクトル)

3. まとめ

本研修目的は測定における操作方法の習得であり、各種パラメータがどのような意味をもつのか、を知る事が優先事項であったが、操作方法はもとより測定における細かいアドバイスもいただけて大変有意義であった。また、安全講習においても今後の本学の NMR における環境安全対策を考える上でとても参考になった。今後は習得した技術を生かせるよう復習し、本学生に還元していきたい。

謝辞

今回の学外研修を快く承諾いただきました本工学研究科技術部技術職員の方々と大阪大学理学研究科技術部の技術職員の皆様に厚くお礼申し上げます。また、NMR の測定に関して懇切な指導をいただきました安達清治氏、稲角直也氏に深く感謝いたします。

参考資料

- [1] 大阪大学理学研究科「NMR 測定の為の安全講習」資料 (2008)
- [2] Varian ユーザーズミーティング資料 (2001)
- [3] JEOL ユーザーズミーティング資料 (2006)