繊維高分子測定法の実際シリーズ

高分解能 NMR 法

安 藤 勲

1. はじめに

核磁気共鳴 (NMR) が 1945 年, Bloch, Hansen, Packard 及び Purcell, Torrey, Pound の二つのグループにより独立に, 初めて観測されて 30 年になるが, この間の測定技術の進歩は著しい。これにより研究対象も次第に広がり, 研究内容も一層精密化されてきた。因みに Chemical Abstracts の “magnetic resonance absorption” の項に抄録されている論文を数えてみると 1950, 1960, 1970, 1973 年でそれぞれ 55, 600, 1500, 2300 になり年々増加している。この項に抄録されていないもので NMR を用いた研究を数えると更に多くなるものと思われる。

また高分子物質の研究に適用されるようになってからも約 20 年ほどになる。初期には NMR は広幅法により測定が行なわれてきたが, その後パルス法及び高分解能が加えられてから研究対象が著しく広がり重要な成果を上げてきた。最近では超電導磁石の利用とパルス・フーリエ変換法 (PFT (Pulse Fourier Transform) 法) と呼ぶ。これに対して通常の通常の共鳴法はラジオ波を連続的に変えて共鳴を起こさせるため CW (Continuous Wave) 法と呼んでいるが開発され合成高分子に限らず生体高分子の研究にも適用され有益な情報が得られている。本稿では総括的な解説をさけ著者が実際に使用している高分解能法 (CW 及び PFT 法) に重点を置いて話を進めた。内容として CW 及び PFT 法の原理, 装置の概要, 測定の際の問題点を, 実験例を挙げて本稿をまとめた。

2. NMR の原理

NMR が観測できるのは磁気モーメント μ がゼロでないものに限られる。したがって原子番号と質量数がいずれも偶数の核は μ がゼロになるので観測できない。磁気

モーメントは核のスピン I の大きさに比例した大きさをもつ。

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (1)$$

γ は磁気回転比と呼ばれているものである。この μ の値が大きく, また天然頻出度が大きい核ほど観測しやすい。代表的核種についてこれらの値を表 1 にまとめておいた。

表 1 代表的核種の特性値

核	スピン I	磁気モーメント ^{a)}	共鳴周波数 ^{b)} (MHz)	天然頻出度 (%)	検出感度比 ^{c)}
¹ H	$\frac{1}{2}$	2.79270	42.577	99.9844	1.000
² D	1	0.85738	6.536	1.56×10^{-2}	9.64×10^{-3}
¹³ C	$\frac{1}{2}$	0.70216	10.705	1.108	1.59×10^{-2}
¹⁴ N	1	0.40357	3.076	99.635	1.01×10^{-3}
¹⁷ O	$\frac{5}{2}$	-1.8930	5.772	3.7×10^{-2}	2.91×10^{-2}
¹⁹ F	$\frac{1}{2}$	2.62730	40.055	100	0.834
³¹ P	$\frac{1}{2}$	1.13050	17.235	100	0.64×10^{-2}

a) 核磁子単位

b) 10000 ガウスの静磁場中

c) 一定磁場で同数の核に対して

これらの核を静磁場 H_0 の中においたとき, エネルギー単位は $2I+1$ 本に分裂する。もしこの核がプロトンであれば $I=\frac{1}{2}$ なのでエネルギー単位は 2 本に分裂し, それらは核スピンの H_0 と平行及び逆平行の 2 つの向きをとる状態に対応しそのエネルギーは $-\mu H_0$ と $+\mu H_0$ になる。この状態で周波数 ν の電磁波を加えると

$$h\nu = 2\mu H_0 \quad (2)-1$$

$$\omega = 2\pi\nu = \mu H_0 / \hbar = \gamma H_0 \quad (2)-2$$

の共鳴条件のもとに準位間で遷移が起り共鳴が生ずる。ここで共鳴周波数と共鳴磁場は比例関係にあることを注意しておく。この共鳴周波数を種々の分子の場合について測定してみると分子構造に関連していることが分り, ある任意に選んだ共鳴線の位置から測った共鳴周波数の距離を通常, 化学シフトと呼んでいる。もし基準に選んだものが裸のプロトンであると, 化学シフトは外からかけた磁場と核の受ける実際の磁場との差を示すシャヘイ定数 σ に一致し, (2)-2 式は次の様に書き改められる。

$$\omega = \gamma (1 - \sigma) H_0 \quad (3)$$

High-resolution NMR method

ISAO ANDO

Department of Polymer Chemistry, Tokyo
Institute of Technology

東京工業大学工学部高分子工学科 助手 (工博)

磁場または周波数で表わした化学シフトの大きさは H_0 または ν に比例するので観測した化学シフト($\Delta H = H_1 - H_2$ または $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_2$)を H_0 または ν で割って

$$\delta = \Delta H / H_0 = \Delta \nu / \nu \quad (4)$$

で表わし、これを普通化学シフトの比較に用いる。例えば ν が100MHzのとき $\delta = \Delta \nu \times 10^6 / 100 \times 10^6 = \Delta \nu / 100$ (ppm)のようにppm単位で表わす(ここでは1ppmは100Hzになる)。プロトンNMRでは通常テトラメチルシラン(TMS)のシフトを基準にとり10ppmとしており大抵の化合物ではこれより低い値で表わされ高磁場のシグナルほど大きな値で表示される。これをTiersによって定義された τ 値で表わすと、 $\tau = 10 - \delta$ になる(δ はTMSとのシフト差)。化学シフトはその分子の電子状態を反映し、高分子構造の研究に重要な情報を与えてきた。

今までは共鳴条件で共鳴シグナルが観測し続けるということを前提として述べてきたが、ここで吸収されたエネルギーのたどる運命について考えてみよう。核スピンの集団に電磁波をあてると、低エネルギー状態の核スピンの数の方が少し多いため吸収率の方が放出率より大きいので吸収が生じるが、次第に低エネルギー準位にあるスピン数は減少し、高いエネルギー準位にあるスピン数とまったく等しくなってしまうので強かったシグナルは次第に消えてゆくことになる。こういう現象が実験で観測されることもあるが、一般にはシグナルは時間に変化しなく観測し続けることができる。これは自然誘発エネルギー状態の放出以外にも高エネルギー状態にある核スピンを低エネルギー状態に戻す機構があるためである。これを緩和現象と呼んでいる。緩和現象はスピン-格子(または縦)緩和とスピンスピン(または横)緩和の二つに分類することが出来る。スピン-格子緩和の効果は、スピン系のもつ磁気的エネルギーが格子系のもつ分子的自由度を通して熱的に失われてゆく速さを緩和時間 T_1 で表わすことができる。 T_1 の値が大きいことは緩和現象が不十分なことを示す。着目している核スピに対して揺動磁場をつくり出す分子運動の性質と速さによりこの値が決まる。一方スピンスピン緩和の効果はシグナルの幅を広げる二つの作用を含むのが普通である。一つはあるスピン状態にある核スピンの寿命を短くするような作用で、もう一方の作用は磁気双極子間の相互作用から生ずる局所磁場によるシグナルの幅を広くするようなものである。核磁気緩和は高分子の構造と状態に大変敏感で、高分子鎖のセグメントの運動、高分子鎖に結合している基の運動などの研究に応用されて来た。

NMRパラメータとして化学シフト以外にスピンスピン結合定数 J がある。このスピンスピン結合は一つの核のつくる磁場が他の核に及ぼす作用で、媒介として電子がと

りもって、一つの核のシグナルを何本にも分裂させる。この分裂による多重線の間隔が J で表わされ、磁場の強さに無関係で単位としてHzで表わす。 $H_1-C-C-H_2$ の結合において H_1 と H_2 とのスピンスピン結合(vicinalカップリング)はC-C軸のまわりの回転角に依存するので高分子鎖のコンホメーションの知見を得るのにしばしば用いられている。

以上NMRの原理を述べてきたが、吸収を検出する手段としてのCW及びPFT法について簡単にふれてみる。

2.1 CW法とPFT法

H_0 中の核スピンの挙動を、座標系を仮想して考えてみよう。核スピンは磁場方向(z 軸)を軸としてラーマーの才差運動($\omega_L = \gamma H_0$)とするが、これに H_0 と直角方向の x 軸に振動磁場 H_1 をかける(図1a)。ここで z 軸を軸として ω_1 で回転し H_1 を x 軸にみる回転座標系を考えると、 z 軸方向には磁場 $H_z = H_0 - \omega / \gamma$, $H_x = H_1$ なる有効磁場 H_{eff} を受けているかのようにふるまう(図1b)。すなわち、核スピンは H_{eff} のまわりに一定の角度をなす円錐面上を角周波数 γH_{eff} でラーマーの才差運動をする。したがって、 ω_1 を ω_L に徐々に近づけてゆくと H_{eff} は x 軸に倒れてゆき、共鳴条件 $\omega_1 = \omega_L$ では、 H_{eff} は H_1 になり、核の磁気モーメント(または磁化ベクトル)は H_1 とは直角になったまま才差運動をする。CW法では磁気飽和が生じないような十分弱い H_1 をかけ ω_1 をゆっくり変化させてシグナル観測する。しかし、PFT法では強い H_1 を短時間(t)かける。核スピンの磁化ベクトルは角度

$$\theta = \gamma H_1 t \text{ (ラジアン)} \quad (5)$$

だけ才差運動する。 t を適当に選べば図2aのように $\theta = \frac{\pi}{2}$ (90パルス)に磁化ベクトルを倒すことができる(観測は y 軸で行う)。そこで H_1 を切つて様子をみると図2bのように緩和のため磁化ベクトルは減衰してゆき、シグナル強度の減衰として観測される(このときの時定数は T_2 である)。これを自由誘導の減衰(Free Induction Decay, FID)と言う。磁化ベクトルの z 成分は90°パルスの直後ではゼロであるが T_1 の時定数で熱平衡値に

図1 (a) ラーマーの才差運動
(b) 回転座標系における有効磁場
(c) 回転座標系における磁化ベクトルの才差運動

図2 回転座標系での磁化ベクトルの挙動

- (a) 90°パルス直後、磁化ベクトルはz方向からx方向に向きをかえる。
 (b) (a)の直後 H_1 を切ると緩和のため磁化ベクトルが減衰する。

図3 アタクチック・ポリメタクリル酸メチルのカルボニル基の $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ FT NMR スペクトル

- (立体規則性による分裂が見られる)
 (a) FIDシグナル
 (b) FIDをフーリエ変換した普通のスペクトル

戻る。このFIDはNMRの時間応答を見ていることになる。一方CW法で観測されるスペクトルはNMRの周波数応答を見ている。周波数応答 $F(\omega)$ と時間応答 $f(t)$ は互に同等な情報を含んでおりどちらか一方が分れば他方は計算によって求められる。したがってFIDを

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (6)$$

のようにフーリエ変換すればCW法で見られるスペクトルが得られる。フーリエ変換はCooley-Tukeyのアルゴリズムとミニコンピュータを用いて容易に行える。図3にポリメタクリル酸メチルのカルボニル基のプロトン・デカップルした ^{13}C FT NMRスペクトルを例として示した。

2.2 CW法とPFT法の比較

両者の特徴を表にして比較してみた(表2)。

3. 装置の概要

CW法及びPFT法の装置は測定周波数の規模などによって異なるが両者を大ざっぱであるがブロック図で図4に示した。基本的には同じであるが、PFT法の場合

表2 CW法とPFT法の比較

	CW法	PFT法
ラジオ波のかけ方(^1H)	<ul style="list-style-type: none"> 連続的 弱いラジオ波($<10^{-8}$ ガウス) 飽和に注意する 	<ul style="list-style-type: none"> パルス(1~20 μsce) 強いラジオ波(数ガウスから数十ガウス)
核種	<ul style="list-style-type: none"> 主として天然頻度の比較的大きなもの 	<ul style="list-style-type: none"> 種々の核が対象となる
シグナルの検出法	<ul style="list-style-type: none"> 磁場または周波数掃引 	<ul style="list-style-type: none"> FIDを観測しフーリエ変換
シグナルの積算方法	<ul style="list-style-type: none"> 掃引を何回も行って積算 一回の掃引が分単位でかかるので、多数回の積算には長時間要する 	<ul style="list-style-type: none"> 各パルス毎のFIDを積算 多数回の積算に要する時間がCW法に比べて1/100程度短縮できる 着目核のT_1を考慮してパルス間隔を決める
緩和時間の測定	<ul style="list-style-type: none"> 困難 	<ul style="list-style-type: none"> 容易
研究分野の発展性	<ul style="list-style-type: none"> 希薄溶液、天然頻出度の低い核などのように積算に時間がかかる場合不利 	<ul style="list-style-type: none"> ^{13}C NMRの測定が容易になったため希薄溶液、生体高分子への応用が可 天然頻出度の低い核へ適用できる
化学シフトの読み	<ul style="list-style-type: none"> チャート上 	<ul style="list-style-type: none"> コンピュータでデジタルで読む
価格	<ul style="list-style-type: none"> PFTに比べ安い 	<ul style="list-style-type: none"> 高価
その他	<ul style="list-style-type: none"> PFTに比べて操作は比較的容易 	<ul style="list-style-type: none"> 溶媒その他非常につよい信号があるとき、弱い信号を検出するとき強い信号が過大となり、そのためフーリエ変換により予期しない信号が出る欠点がある

パルスをコントロールする付属装置(a, b)などがつき多少複雑になっている。また、コンピュータが入ってくるためPFT法の操作の方が多少面倒になっているが、上記に示した利点を考えると使用することに尻ごみする必要はないであろう。市販では周波数として60, 90, 100, 220, 300 MHzなどのものが出ている。220 MHz以上は超電導磁石を使用している。周波数が大きくなるほど価格も高くなり、また、PFT法ではコンピュータが必要のため余分なお金がかかることになる。CW法での積算またPFT法でのフーリエ変換などに用いられるミニコンピュータのメモリーは普通8~12 K語のもので1語は16~20ビットのものが利用されている。当然化学シフトなどの精度はメモリーの大きさに制限される。

4. 測定法の実際

4.1 試料調製

一般に高分子の試料は溶媒に溶解して測定するが、溶媒の信号が試料の信号と重ならないように溶媒を選ぶ必

図4 CW法及びPFT法装置のブロック図

要がある。希薄溶液の測定では溶媒中の不純物が相対的に大きくなるので、注意する必要がある。試料の濃度は試料管の内径によって異なるが、内径が5mmのとき普通の条件では5~10%wt/vol程度で行うとよい。高分子鎖中の異種結合などを調べるときはもっと濃い方がよい。試料の必要量は約0.5mlであるが微量測定管を用いれば約0.2mlですむ。内径8~10mm管を用いるとかなりの量が必要となるが見かけ上の濃度は濃くなる。普通試料にかかる磁場が均一になるように試料管をスピニングするが、この際8mm管などのように内径の大きいものを使用したときは液面が壁をつたって上るのを防ぐために管内にテフロンなどで作った中栓を液面の上に入れる必要がある。化学シフトの基準としては二通りの方法が用いられており、一つは内部基準として一滴TMSを(^{13}C NMRの場合はenriched ^{13}C -TMSを用いる)溶液の中に加える方法でまた、他は外部基準の場合でTMSをキャピラリーに封じて、これを試料管に入れる方法である。この場合は体積磁化率の補正が必要となる。精度の高いシフトを求めたり、長時間の測定にはInternal Lock方式で行う必要があり、そのためLock signalが必要である。溶媒分子にLock signalとして用いられる核がないときはキャピラリーの中にそれを含む分子を封じ、これを試料管の中に入れて用いる。緩和時間の測定の際は試料管中の酸素を脱ガスする必要がある(酸素は常磁性なので微量でも緩和時間に影響を与え見かけ上短い緩和時間を与える)。

4.2 NMR測定

1) 測定温度

高分子化合物に対して常温で溶解度の高い溶媒を見つけることは難しい。そのため溶液の粘性が高くなりしばしばスペクトルの幅が広がってしまう。また、室温では分子鎖の運動が局所的に阻害されピーク幅が広くなり見

かけ上の分解能が落ちることが多い。しかし測定温度を上げて溶解度を大きくすると同時に粘性を下げ、また分子鎖の運動を速くさせることにより見かけ上の分解能を著しく向上させることが出来る。図5にポリ塩化ビニルの CH_2 プロトンのスペクトルの例を示した。

2) 測定条件の選択

実際に測定するとき、どの周波数で測定するか、また積算を要するかなどを決める必要がある。濃度が薄い場合は積算が必要であり、必要なS/N比(シグナル/ノイズ比)を得るために何回積算するか決める。例として積算効果を図6に示した。これからS/Nが向上することがわかるであろう。また、高分子のマイクロ構造についての詳しい情報を得るためには高周波のNMRを用いた方がよいことは図7に示したことからわかるであろう。

3) シグナルの強度についての注意

原理的にはNMRスペクトルに現われるシグナル面積

図5 ポリ塩化ビニルの CH_2 プロトンのスペクトルの温度依存

図6 エチルベンゼンのエチル基プロトンのPETスペクトルにおける積算効果
(a) 1 scan
(b) 16 scan

図7 アイソタクチック・ポリプロピレンの ^1H NMRスペクトル
(a) 60 MHz
(b) 100 MHz
(c) 220 MHz

図8 ポリ塩化ビニルの CH_2 プロトンのスピン・デカップル
(a) 普通のスペクトル
(b) CH プロトンを照射してデカップルしたスペクトル

強度は核の数に正比例する。しかし、シグナル強度は測定条件に関係する。CW法ではRFレベル(H_1 の強さ)に関係し、RFレベルを適当に調整することによって、シグナルの強度と核の数とに直線的比例関係が得られる。このため強度の定量を厳密に行う場合には使用する機種に対して適当なRFレベルを調べておく必要がある。PFT法の場合、積算を行う際に注意しなくてはならないことが生ずる。特に各ピークに対する T_1 が互に異なるとき、 90° パルスと 90° パルスの間の時間を、磁化ベクトルの回復を考えて最も長い T_1 の約5倍とすればよい(回復率は99.3%)。くり返し時間を早くすると飽和してしまいシグナルの強度は正しく得られないことになる。以上はデカップルを行わない場合で、ホモまたはヘテロデカップルを行うときは核オーバーハウザー効果(NOE)が生じるため定量の際には注意しなくてはならない。

4) スピンデカップリング

高分子の立体規則性を定量する際、スピン結合によりシグナルが複雑に分裂して困難な場合がある。このときスピン結合を除いて着目する核の観測を行えば定量などがしばしば簡単になる場合がある。例えば、ABなるスピン系において二つの高周波磁場 H_{1A} 、 H_{1B} を用いて夫々を共鳴させるとき $H_{1A} \gg H_{1B}$ また $\tau H_{1A} \gg 2\pi |J_{AB}|$ の条件を満たすようにするとA核の信号は飽和するためA核のB核に及ぼすスピン結合は除かれB核は一本のシグナルとして観測される。図8にポリ塩化ビニルの例を示した。

5) 緩和時間の測定

分子運動の研究に有益な情報を与える T_1 、 T_2 は種々の方法により測定されてきた。紙面の都合上簡単に触れるだけにする。CW法では T_1 の測定について単一線のものに対して速い断熱通過法が数秒以上のものについて行なわれてきた。1秒以下のものについてはミニ・コンピュータを利用した飽和回復法などがある。PFT法では 180° パルスを加え、次に τ 秒後 90° パルスを加え回復

途中の磁化ベクトルを観測して T_1 を測定する。 T_2 も 90° パルスと 180° パルスの組み合わせで測定ができる。これらは10%程度の精度で求められる。

6) その他

各ピークの分離が良好なときは、それに対応する強度は正確に定量できるが、重なっているときは簡単には出来ない。そのときにはカーブ・リゾルバーを用いたり、コンピュータでシミュレーションして各ピークを定量される。しかし測定の際分離をよくする様に考えることも必要である。高周波のNMRを用いるのも一つの方法だが、他に溶媒効果を利用したり、またソフト試薬を用いて見かけ上のシフト差を大きくすることも役に立つ。

4.3 いくつかの実例

ここでは高分解能NMRから得られる静的な情報及び動的な情報についての解析例を示す。前者の例として高分子構造への応用が挙げられる。高分子構造へのNMRの応用は立体規則性の判別・定量、不規則構造(分岐、ビニル系高分子における頭-頭結合、尾-尾結合など)、共重合構造などにおよび著しい成功を収めた。また、最近ではFT法の開発に伴い微量の異種結合構造の研究が注目されてきた。

立体規則性をNMRで研究するきっかけとなったポリ

にとって述べてみよう。図9(a)、(b)にアイソタクチック及びシンジオタクチックPMMAの測定例を示した。このスペクトルから気づくことは $\alpha\text{-CH}_3$ 基のシグナルの位置がアイソとシンジオで異なりシンジオの方が高磁場に現われてくる。また、 CH_3 シグナルはアイソの場合 CH_2 プロトンが磁氣的に非等価になり、geminalのスピン・スピン結合により各シグナルは2本に分裂するので合計

図9 PMMAの100MHz NMR スペクトル

溶媒：クロルベンゼン，温度：120℃，濃度：10%

- a) アイスタクチック（グリニヤル試薬（ C_6H_5MgBr ）で重合）
 b) シンジオタクチック（グリニヤル試薬（ $(tert-Bu)_2Mg$ ）で重合）
 c) アタクチック（ラジカル重合）

4本のシグナルが現われている。一方、シンジオの場合は CH_2 プロトンは等価になり1本のみシグナルしか現われていない。これらの鎖を平面ジグザグにしてみるとアイソの CH_2 プロトンは非等価になるが、シンジオの場合は等価になることから上記のことが粗くは理解できよう。(c)に示したアタクチックPMMAのスペクトルでは CH_3 基のシグナルは3本に分裂している。これらのピークの位置から右側と左側のピークはアイソ及びシンジオタクチックPMMAの CH_3 シグナルの位置と一致していることからこれらのコンフィグレーションによるものと帰属できる。残りの真中のピークはどう説明したらよいのかの問題が生ずる。それはトリアッド・コンフィグレーションを考えれば説明出来る。即ち、次の構造を考えればよい。

ただし、○は $\alpha-CH_3$ 基を意味する。トリアッドを仮定すると真中のピークはヘテロタクチック・トリアッドに帰属される。これが正しいかどうかは次のようなことから検討できる。3本のピークの大小関係が一つの情報になる。(c)はラジカル重合の立体規則性重合機構がベルスイ過程に従うと考えると、その機構は単一パラメータ p で表現できる。3本のピークの強度 I はこれを用いて次

のように表わせる。

$$I(mm) = p^2$$

$$I(rr) = (1-p)^2$$

$$I(mr) = 2p(1-p)$$

したがって、(c)のスペクトルの大小関係は $p \approx 0.25$ を用いれば説明でき、上記の帰属が妥当なことを支持している。 CH_2 の分裂も同様にテトラッド・コンフィグレーションを考えることにより解析できる。更に詳しいマイクロ構造の情報を得るためにはより高周波のNMRを用いなければならない。図10に220MHz NMRで測定したBoveyらのスペクトルを示した。各基のシグナルは更に分裂し高次のマイクロ構造の情報を与えている。以上のことから高分解能NMRが高分子のマイクロ構造の研究に強力な機器であることがわかるであろう。他の高分子についてのマイクロ構造の研究の紹介は最後に挙げたテキストを見ていただきたい。

動的な研究例として緩和による分子運動が挙げられる。ここでは、広範な分子量、広い濃度範囲、また種々の温度で T_1 及び T_2 の測定が行なわれているポリエチレンオキサイドについて述べる。図11(a)に T_1 を重合度に対してプロットしたものを示した。重合度30以上では T_1 は分子量に依存しないことを示している。これは、溶液中での高分子の回転運動は分子量の増加と共に減少するため、 T_1 は分子鎖の回転拡散に存在しないことを示している。分子内のセグメント運動（コンホメーションの変化）が緩和の要因となっていることを示している。また図11(b)に T_2 の濃度依存性を示した。低濃度では分子量に依存しないが、濃度増加と共に分子量依存性は大きくなっている。このような T_1 と T_2 の傾の差は高分子鎖のおそ

図10 PMMAの220MHz NMR スペクトル

溶媒：クロルベンゼン，温度：135℃

ssb: スピニングサイドバンド

a) アタクチック，b) アイソタクチック

(H.L. Frisch, C.L. Mallows, F. Heatley, F.A. Bovey, Macromolecules, 1, 533 (1968))

図 11 (a) ポリエチレンオキシドの T_1 の重合度依存性
(b) ポリエチレンオキシドの T_2 の濃度依存性
(J.E. Anderson, K.J. Liu, R. Ullman, Disc. Faraday Soc., 43, 257 (1970))

い運動 ($\omega\tau < 1$; τ 相関時間) に帰因する。物理的には、そのような分子運動は分子間のからみ合いから生ずる。以上のように緩和の情報から分子運動の機構を論ずることができる。緩和の機構は分子によって異なり、他の高分子についてテキストにゆずる。

5. おわりに

以上高分解能 CW 及び PFT NMR について述べてきたが、紙面の関係からはしった部分がかなりあって読者に満足ゆかないところもあると思うが、すぐれた成書が出ているので参照されたい。高分解能 NMR 分光器は年々改良され発展し高分子の研究分野を拡げている。最近マルチバルスの技術の向上で固体状態で高分解能 NMR スペクトルも測定出来るようになってきている。また、特に生体高分子の研究分野での進歩はめざましく今後も進展してゆくことは明らかである。本稿が読者で NMR をこれから利用しようと思う人に多少なりとも役に立てば幸いと思う。終りに読者の役に立つ参考文献を挙げておく。

文 献

a) 一般的な単行本

- i) A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford 1961: 富田訳, "核の磁性上, 下", 吉岡書店……基礎的内容が詳しく書かれている。
- ii) C.P. Slichter, "Principle of Magnetic Resonance", Haper & Row Pub. 1963: 雑賀訳, "磁気共鳴の原理", 岩波書店……NMR の一般的な原理を要領よくまとめている。

- iii) 藤原, "高分解能磁気共鳴", 丸善, 1964
- iv) 中川, "NMR スペクトルの解釈", 共立出版, 1967
- v) J.A. Pople ら, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill Book, 1959……少し古いが高分解能 NMR を理解するのに役立つ。
- vi) 日本化学会編, "実験化学講座(統 12), 核磁気共鳴", 丸善, 1967……実験書として参考になる。

b) 高分子の NMR

- i) F.A. Bovey, "High resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, 1972
- ii) 高分子分析懇談会編, "高分子の NMR", 化学同人, 1973
- iii) 高分子分析懇談会編, "高分子の NMR II", 化学同人, 1975
- iv) 高分子学会編, "高分子実験学 18: 高分子の磁気共鳴", 共立出版, 1975

c) 生体高分子の NMR

- i) 和田編, "NMR の生体高分子への応用", 共立出版, 1973……文献リストが載っているので参考になる。

d) その他

- i) T.C. Farrar, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, 1972……マルス NMR の入門書。
- ii) J.B. Stothor, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, 1972
- iii) R.E. Sievers, "Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents", Academic Press, 1973……シフト試薬の利用例が述べてある。
- iv) 毎年新しい話題を刊行しているもの下記のようなものがある。
E.F. Mooney 編, "Annual Review of NMR Spectroscopy", Academic Press
J.S. Waugh 編, "Advance in Magnetic Resonance", Academic Press
J.W. Emsley 編, "progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon

(昭和 50 年 9 月 20 日受理)