

# 核磁気共鳴 (NMR) 装置に関わる業務報告 ～依頼測定および保守管理・教育支援～

分析・物質科学技術室 日下 絵里子

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

## 核磁気共鳴 (NMR) 装置に関わる業務報告 ～依頼測定・保守管理・教育支援～

工学研究科 合成・生物化学専攻  
(分析・物質科学技術室)  
日下 絵里子

Kusaka\_01

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 自己紹介

2012年度採用  
工学研究科  
技術部 分析・物質科学技術室  
合成・生物化学専攻 技術室

担当業務: 核磁気共鳴 (NMR) 装置の保守・管理・測定

居室: A3棟B1階001室, 内線: 2780  
NMR室: A3棟B1階002室, 内線: 2781

Kusaka\_02

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 今日のお話し

- 核磁気共鳴 (NMR) とは  
NMR装置概略  
電磁波を利用した分光法  
有機化合物の分子構造解析手法  
～NMR測定で何が分かる?～  
測定例
- 業務内容
  - ①担当装置
  - ②保守管理: 液体窒素と液体ヘリウムの話
  - ③自己測定者の支援～新規利用者ガイダンス、講習会
  - ④測定指導・解析指導
  - ⑤依頼測定
- 最後に

Kusaka\_03

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 核磁気共鳴 (NMR) 装置概略

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 装置の主な構成

マグネット: 一定の磁場(外部磁場)をかける  
プローブ: 電磁波ハルスの照射とシグナル検出  
分光計: 電磁ハルスの発生や照射のタイミングなどを制御  
PC: データ処理のためのコンピュータ

超伝導マグネット断面図      分光計      PC

Kusaka\_05

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 核磁気共鳴 (NMR) 測定原理

NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

強い磁場の中に試料を入れ、電磁波を照射する ⇒ 隣接している原子や電子の影響を受け、特定の周波数の電磁波を吸収(共鳴)する ⇒ その吸収が起こった振動数を測定している

Kusaka\_05

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 電磁波を利用した分光法

化合物(原子核)が吸収する周波数を測定

Kusaka\_05

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 有機化合物の分子構造解析手法

機器による構造解析法の分類と利用目的

機器による構造解析法の分類	原理	利用目的
1. 光学分析法	紫外・可視(UV-Vis)吸収スペクトル法 赤外(IR)スペクトル ラマンスペクトル	電子の遷移による吸収・可視領域の吸収 官能基の検出、化合物の特定 分子振動による光の散乱 官能基の検出、化合物の特定
2. 電気分析法	核磁気共鳴(NMR)法 電子スピン共鳴(EPR)法	静電場における電子核の磁気モーメントの相互作用 化合物の特定と構造解析、異性体構造の特定 静電場における電子スピンの相互作用 ラジカルの検出、構造解析
3. 質量分析法		分子質量・分子組成の検出、化合物の特定と構造解析 断片質量構造解析
4. X線結晶構造解析法		単結晶によるX線の回折 3次元分子構造の決定、絶対配置の決定

NMRによる測定法は

- ◎非破壊測定
- ◎溶液中でも固体でも測定可能
- ◎得られる情報が多い
- ×感度が低い: NMRの感度を1とすると、MSの感度は10<sup>6</sup>

1例)未知の有機化合物の解析  
質量分析 ⇒ 分子量・分子式の決定  
NMR ⇒ 構造解析  
X線結晶構造解析 ⇒ 3次元構造の決定

分子構造の解析には、様々な分析の組み合わせが必要!!

Kusaka\_07

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### NMR測定法で何が分かる?

「スペクトルから分子を構成する原子1つ1つを区別し見ることができ、分子を構成する原子同士のつながりがわかる」

エタノール:  
質量分析: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (分子量46)  
IR : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  
NMR : CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

(n+1)則に基づき、隣の水素の数によってシグナルが割れる  
隣がCH<sub>3</sub> ⇒ 4重線  
CH<sub>2</sub> ⇒ 3重線

原子団の数 : 積分強度  
結合の情報 : スピン-スピン結合定数(Jカップリング)  
原子団の局所環境 : 化学シフト  
原子団間の距離情報 : 核オーバーハウザー効果(NOE)  
運動性 : 線形による分子運動、緩和時間(T1, T2)

スペクトル: 有機化合物のスペクトルデータベース(SDBS)より

Kusaka\_08

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 測定例: カプサイシン(唐辛子の辛味成分)

<sup>1</sup>H-NMR; 600 MHz

同じ<sup>1</sup>H核でも、周りの原子や電子に影響を受け、異なる周波数を吸収する(ケマカルシフト)

高周波数(低磁場) ← 分子を構成する原子同士のつながりがわかる → 低周波数(高磁場)

スペクトル: 有機化合物のスペクトルデータベース(SDBS)より

Kusaka\_09

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 業務について

・業務内容

- ①担当装置
- ②保守管理: 液体窒素と液体ヘリウム充填
- ③自己測定者の支援~新規利用者ガイダンス、講習会
- ④測定指導・解析指導
- ⑤依頼測定

業務量内訳

化学系

- 材料化学専攻
- 物質エネルギー化学専攻
- 分子工学専攻
- 高分子化学専攻
- 合成・生物化学専攻
- 化学工学専攻

◎依頼測定実績のある専攻  
◎自己測定が許可されている専攻

Kusaka\_11

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 担当装置

①担当装置: 日本電子(JEOL)製 3台 すべて溶液測定用

	400 MHz	500 MHz	600 MHz
分光器機種	ECS (JEOL)	Alpha (JEOL)	EGA (JEOL)
分光器導入年	2009年	1993年	2003年
マグネット導入年	2009年	2010年	2003年
operation PC	windows XP	windows XP	Linux
利用の範囲	依頼測定	自己測定	依頼測定/一部自己測定

400MHz, 磁場強度9.4テスラ  
500MHz, 11.7テスラ  
600MHz, 14.1テスラ

Kusaka\_12

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 保守管理

②保守管理: 液体窒素(N<sub>2</sub>)と液体ヘリウム(He)充填、装置維持のための清掃など

- ・液体N<sub>2</sub>: 週1回ごとに充填(自動供給システム)
- ・液体He: 90日ごとに充填(年4回)

使用頻度の多い研究室の順に学生と教員とともに充填

充填に際し、教育的観点を持たして実施している

- ・NMR装置でのHeの役割
- ・液体Heの取り扱いと充填のポイント
- ・世界的なHe供給量の逼迫、etc...

液体He充填風景

予冷中 → 液体ヘリウム充填中

常に注意しながら進め

Kusaka\_13

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 自己測定者の支援・測定指導・解析指導

③ 自己測定者の支援～新規利用者ガイダンス、講習会

- 今年度より新規利用者のためのガイダンスを開催
- 装置の操作講習会も技術職員から受講する形に変更
- 操作マニュアルを作成(日本語版&英語版)

**【目的】**

- 装置を安全に使用するための注意事項
- 共通機器を使用するにあたってのルール説明

**【対象】**

- 新規に利用を開始する学生・研究員・教員

**【開催】**

- 要望があった時にその都度実施
- 一度の講習会で、参加人数は多くて3人まで

**【効果】**

使用方法が統一され、トラブルが減少。研究室間の利用方法の差が目立たなくなってきた。  
学生が頼りにしてくれるようになり、気軽に相談し合えるようになった。



④ 測定指導・解析指導 ～ 基本的には、要望があれば対応している ～

**測定指導**

- 目的に必要な測定法をアドバイスし、パラメータなどについても助言

**解析指導**

- スペクトルの解析法が分からない学生には、個別に指導

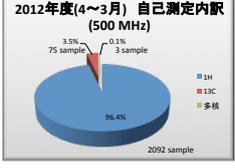
Kusaka\_14

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

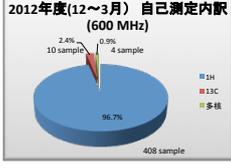
### 自己測定の内訳

自己測定件数 ～ 約2600 samples (<sup>1</sup>H: 2500, <sup>13</sup>C: 85, 多核: 7 sample)

2012年度(4～3月) 自己測定内訳 (500 MHz)



2012年度(12～3月) 自己測定内訳 (600 MHz)



**1H測定がメイン:** 有機合成化合物の確認  
通常の1H測定では、約10分/1 sample

今年度、<sup>13</sup>Cや多核測定者が増加  
また、これまでに1H測定しかしていなかった研究室、学生から、<sup>13</sup>Cや二次元測定、DOSY測定の問い合わせがあり、随時、自己測定者でも簡単に測定できるように、取り組んでいる

Kusaka\_15

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 依頼測定

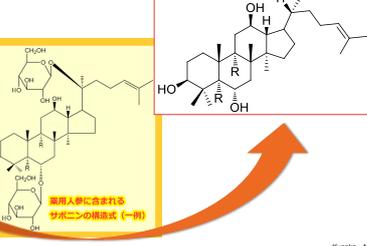
⑤ 依頼測定

主な依頼内容

- 炭素数の確認
- 構造確認(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C帰属、結合相関確認)
- 相対立体配置決定
- 未知化合物の同定



高麗人参



高麗人参に含まれる  
サポニンの構造式(一例)

高麗人参の効能・効果  
ストレス解消  
不眠症改善  
発熱予防  
ガン予防 etc.

Kusaka\_16

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

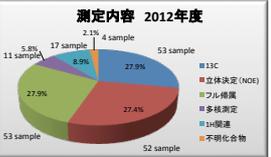
### 依頼測定の内訳

依頼測定件数 ～ 約190 samples (炭素数の確認、フル帰属、相対立体配置の決定など)

依頼測定 2012年度



測定内容 2012年度



依頼内容 = 研究室のNMR装置では技術的にも時間的にも間に合わない測定例)

- 精密測定
- 長時間測定(1時間～終夜、週末測定)
- 特殊測定(高磁場測定・温度可変測定)
- 論文掲載用のデータ測定

Kusaka\_17

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

### 最後に...

今後の課題と取り組み

- ◎ 装置
  - 装置の更新
  - 定期的な装置のメンテナンス
- ◎ 測定
  - 正確な結果をスピーディに出せるように技術up
  - 新しい測定法の習得

ゆくゆく

様々な研究課題を解決するための測定法を提案できるように

- ① 知識と技術の向上
- ② 装置のversion up
- ③ NMR関係者とのネットワーク構築など  
取り組んでいきたい

Kusaka\_18

平成25年度第1回(夏期)技術職員研修 2013.09.04

ご清聴ありがとうございました。

Kusaka\_19