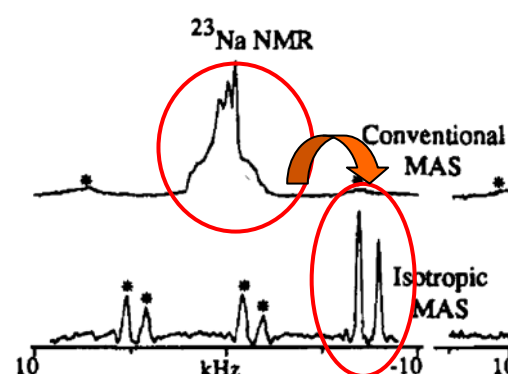


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-4. 磁気共鳴
小項目	1-4-1. 固体 NMR の発展

概要（200字以内）

超伝導磁石が安定供給され、またコンピュータなどの発達により、固体 NMR は次世代の新規材料開発や新機能開発研究において重要な情報を提供する必要不可欠な研究手段として定着し、日々発展を続けている。これまで高分解能化が困難であった核種の測定や、 μg オーダーの固体試料しか入手できない物質の固体 NMR 測定を可能とする手法も開発されてきている。一方、固体 NMR の場合、ルーチン測定では不十分な場合も多く、専門家の養成と研究拠点の確立も重要な課題の一つと考えられる。



核スピン $I > 3/2$ の半整数核スピンを持つ核種の固体における高分解能化

現状と最前線

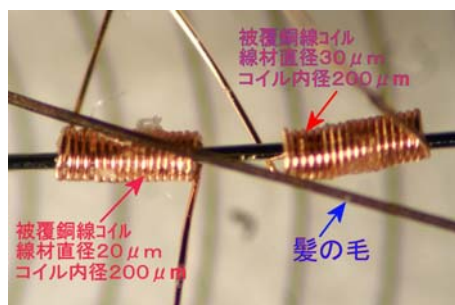
固体 NMR は、新規有機物質、高分子材料、薬剤、セラミックス、不均一触媒などの研究開発は言うまでもなく、近年注目を集めている水素などの気体を吸蔵する配位金属錯体物質、燃料電池材料、ナノ微粒子などの研究にも幅広く用いられ、それぞれの分野での研究の最前線において、原子の種類ごとに見分ける微視的な構造解析、物性解析にはなくてはならない研究手段となっている。

1970 年代に開発され普及した固体高分解能 NMR が対象とした核種は、主として核スピン $I=1/2$ の ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F などであり、有機物質を対象とした。現在でも測定法に日々改良が加えられ固体 NMR の恩恵はますます広がっている。NMR 分野の進展は全てを網羅しているわけではないが、A Specialist Periodical Report “Nuclear Magnetic Resonance”, ed. G.A. Webb (The Royal Society of Chemistry) に毎年まとめられている。

1990 年代半ばには、それまで高分解能化が難しかった核スピン $I > 1$ の半整数核スピンを持つ核種 (^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{25}Mg , ^{43}Ca など) の固体 NMR の高分解能化が可能になった。それは多量子遷移とマジック角回転 (MQMAS) を利用した測定法であり、無機物質や有機・無機複合体の固体高分解能 NMR スペクトルを用いた研究が急速に進みつつある。総説も書かれており、測定法の改良も進んでいる。A. Goldbourt and P.K. Madhu, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **54** (2005) 81-153. J. Rocha, et al., Top. Curr. Chem., **246** (2005) 141-194.

また、試料をより高速で回転させ、力づくで高分解能化する技術も進んできている。A. Samson, et.al., Top. Curr. Chem., **246** (2005) 15-31.

通常、固体 NMR では 10~数 10mg の試料を直径数 mm の NMR コイルに入れて測定する。しかし μ g オーダーしか試料を準備できない、あるいは単一細胞のような微小構造を持ち機能を発現するものを単独で測定したい場合、通常の直径数 mm の NMR コイルを用いると測定不可能となる。しかし、NMR コイルそのものを試料サイズにあわせて小さくすると、NMR コイル内に発生する高周波磁場を強くでき、検出感度をある程度回復させることができる。溶液の



マイクロコイル NMR 用コイルの一例

NMR では、直径 200~300 μ m の NMR コイルを用いて、高速液体クロマトグラフィーや質量分析と組み合わせた分析法も開発されている (M.E. Lancy, et.al., Chemical Reviews, **99** (1999) 3133-3152.)。最近 Yamauchi らにより、このマイクロコイル NMR 法が固体粉末試料や小さな単結晶試料にも適用され、 μ g オーダーの固体試料でも測定可能なことが示された。また、このマイクロコイルと高速マジック角回転を併用した測定のデモンストレーションも行なわれている。より広い物質群に適用できるようにする努力が期待される分野である。結晶状態での光化学とのコラボレーションも魅力的な分野と考えられる。

近年、固体構造と機能の分野において、新しい分子性導体、分子磁性体における光機能、ナノ物質の気体吸蔵、ナノ粒子・ナノ磁性体の新しい物性、有機ナノ構造や分子モーターなど新たな領域が急速に発展しつつある。核スピンは伝導電子や電子スピンの状態を敏感に感じ、またナノ粒子の内部と表面の状態の違いを検出できるため、NMR スペクトルはこれら新領域の物質群の機能・物性解析にも必要不可欠と考えられる。化学の固体 NMR 分野でのこの領域の研究者は多くないが、実際、これらの領域で多くの有益な知見を提供している。経済的にも実用的な 600~700MHz 固体 NMR 装置を用いた新物質機能指向型 NMR の展開が急務である。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

次世代物質開発を担う「固体構造と機能」分野で必要不可欠な固体 NMR の研究拠点を全国にいくつか作り研究者を養成する必要がある。タンパク質の構造解析分野に比べ遅れている。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

固体 NMR は 20 年に一度は飛躍的な進歩を遂げている。実現が望まれる課題の一つは飛躍的な検出感度の向上と、トンネル顕微鏡との融合などによるナノ構造体の NMR 観測などである。

キーワード

固体高分解能 NMR、多量子遷移、マイクロコイル NMR、検出感度向上、新物質機能指向型 NMR

(執筆者： 武田 定)