

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

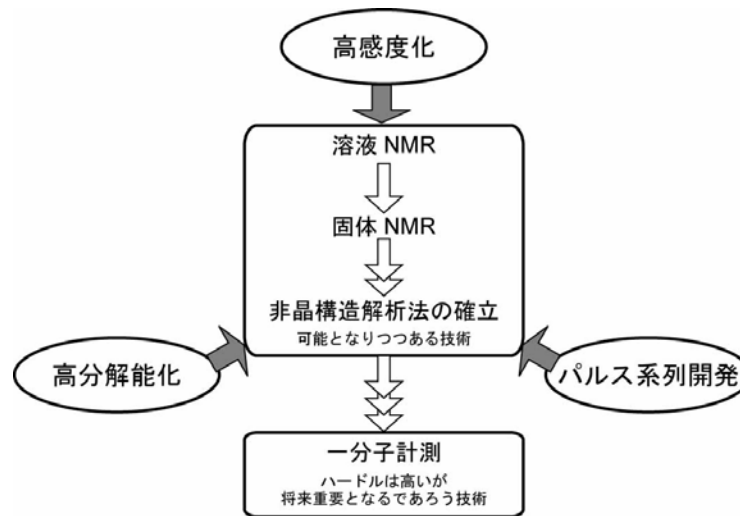
大項目	8. 構造決定
中項目	8-1. 分光法
小項目	8-1-1. $^1\text{H}$ NMR と $^{13}\text{C}$ NMR

概要（200字以内）	
<p><math>^1\text{H}</math>、<math>^{13}\text{C}</math> NMR は、現在の有機合成に必要不可欠な解析手段である。通常の一次元 <math>^1\text{H}</math>、<math>^{13}\text{C}</math> NMR 測定に加え、COSY, NOESY, DEPT 等の測定法は、誰もが利用できるに至っている。その一方で、溶液、固体を問わず、さらに先端的な各種 NMR 測定法が現在でも開発され続けている。図 1 に示した今後の展開により、少量の試料に対し、これまで以上に短時間の測定で、重要な情報を与えてくれる測定手段になることが期待される。</p>	<p>A) 高感度化(高磁場化、クライオプローブの利用、DNP 法の利用)  B) パルス系列の開発  C) 固体 NMR  D) 分子集合体、非晶構造の解析 (DOQSY 法)  E) 一分子計測への展開(MRFM 法)</p> <p><b>図 1 今後期待される技術要素、測定手法</b></p>
現状と最前線	
<p><b>[高感度化]</b> NMR が有用であることは疑いないが、その感度の悪さは解決すべき大きな問題である。この解決により、特に、<math>^{13}\text{C}</math> NMR 測定や多次元測定をより少ない試料量で、短時間に行うことが可能となる。以下に、現状でのいくつかの解決法を示す。1) 高磁場化。高感度化のみならず高分解能化も達成でき、歴史的に進められてきた。現在の装置は 900 MHz を超えている。さらなる高磁場化を高温超電導体の利用により達成しようという検討がされはじめている。ハイブリッドマグネットを用いるとさらに高磁場が達成できるが、現状では溶液 NMR を行うに足る磁場の安定性が達成されていない。コストパフォーマンスの問題も今後解決すべき点である。2) クライオプローブの利用。Signal 強度を大きくするのではなく、検出コイル、プレアンプを低温にすることにより回路の熱雑音を抑え Noise を低減させるという手法で、現在、広く用いられ始めている。3) 動的核偏極(dynamic nuclear polarization, DNP)の利用。DNP では、電子スピン偏極を核スピンの移動させることにより NMR の S/N を向上させる。ラジカル種を導入しなければならないのが問題であるが、もともとラジカル種を含んだ試料の場合にはうってつけの手法である。これまで研究室レベルで実験が行われてきたに過ぎなかったが、最近、市販機が販売され始めている。</p>	

**[パルス系列]** 有用なパルス系列の開発は、NMR の中で重要な位置を占める。これまで、また今後も、様々な開発が行われることは疑いないが、目的も手法も多岐にわたるため、詳細は省略する。コストがかからない点も重要である。

**[固体 NMR]** C<sub>60</sub> の多量体やカーボンナノチューブなど、不溶不融であるため溶液 NMR は利用できないが、重要な材料が多

くなりつつある。これらの試料の解析には固体 NMR が有用であるが、上述の高感度化および高分解能化は、固体 NMR については殊更重要な課題である。



**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

**[非晶構造解析]** 有機デバイスや超分子化学への展開において、今後、立体構造・分子間凝集構造の解明が益々重要となる。単結晶の場合は問題ないが、有機 EL 素子にみられるように非晶状態の場合には解析が困難である。固体 NMR では、二次元二量子固体 NMR 法(2D DOQSY 法)等により、非晶状態であっても精密な構造解析が部分的には可能となりつつある。今後の高感度化、高分解能化、パルス開発により、一般的な解析手法として確立されることが望まれる。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

**[一分子計測]** 一方で、分子エレクトロニクス、分子素子への展開に見られるように、一分子の計測も重要である。この解析技術として、磁気共鳴力顕微鏡 (magnetic resonance force microscopy, MRFM)を挙げたい。MRFM は AFM と NMR を組み合わせたような装置であり、将来現実のものとなれば、分子・原子レベルの空間分解能で、核スピンを検出したり、三次元画像にしたりできるようになると期待される。

- ・ 今後推進すべき課題

高感度化 (高分解能化)、パルス系列開発、乱れた構造(非晶構造)解析法の確立、MRFM

**キーワード**

溶液 NMR、固体 NMR、非晶構造、DNP、MRFM

(執筆: 梶 弘典)