

H-60 形高分解能核磁気共鳴装置の設計と諸特性

Design and Characteristics of Model H-60 High Resolution NMR Spectrometer

内 海 由 春* 宮 島 剛*

Yoshiharu Utsumi Go Miyajima

内 容 梗 概

Pauli 氏が核スピンの存在を予言して以来、32 年間経過して 1956 年 Arnold によってエタノールの超微細構造の測定と解析が発表され、有機化学あるいは無機化学の分野での構造解析の一手段として登場した。その後、電磁石を用いた磁気共鳴測定装置は、安定な磁場を発生、かつ制御する技術が、永久磁石による均一磁場の発生技術に先んじて商品として成功した。

H-60 形高分解能核磁気共鳴装置は、イギリス Perkin-Elmer 社の設計を基にして 60 Mc, 14,100 ガウスの NMR 分析計として独自の改良を加えたもので、本報は、設計の趣旨、装置の構成について述べ、また性能および有機化学への応用例を中心として述べている。

1. 緒 言

Pauli 氏が 1924 年核スピンの存在を予言⁽¹⁾し、1946 年 Bloch⁽²⁾、Purcell 氏⁽³⁾が核スピンの共鳴信号の測定に成功して、物性研究の分野に波紋を投げた。1956 年 Arnold 氏⁽⁴⁾がエタノールの超微細構造の測定と解析を発表してから、有機化学あるいは無機化学の分野での構造解析の一手段として登場した。その有用さは、将来の発展が無限とさえいわれる⁽⁵⁾ものである。

永久磁石方式による装置は、Bloch 氏らによる共鳴信号の最初の測定から使用されていたが、わずかの例外⁽⁶⁾を除いて製品として登場したのはイギリス Perkin-Elmer 社が 9,600 ガウス、40 Mc のものを 1960 年ごろ発表して以来である。アメリカ Varian 社を中心とする電磁石を用いて、安定な磁場を発生、かつ制御する技術が、永久磁石による均一磁場の発生技術に先んじて商品として成功したのである。

高分解能核磁気共鳴（この名称はブロードライン核磁気共鳴に对照するもので、分解能は目的上高い必要があるのであって、「すぐれている」という意味ではない）の先駆者が好んで使用し、また Jackman⁽⁵⁾がすすめているように、恒温に保たれた永久磁石はあらゆる点で、操作の容易な装置を作るのに適している。

H-60 形高分解能核磁気共鳴装置は、イギリス Perkin-Elmer 社の設計を基にして 60 Mc, 14,100 ガウスの NMR 分析計として独自の改良を加えたものである。本報告は、設計の趣旨、装置の構成、性能および測定例の一部について述べてある。

2. 装置の構成と特長

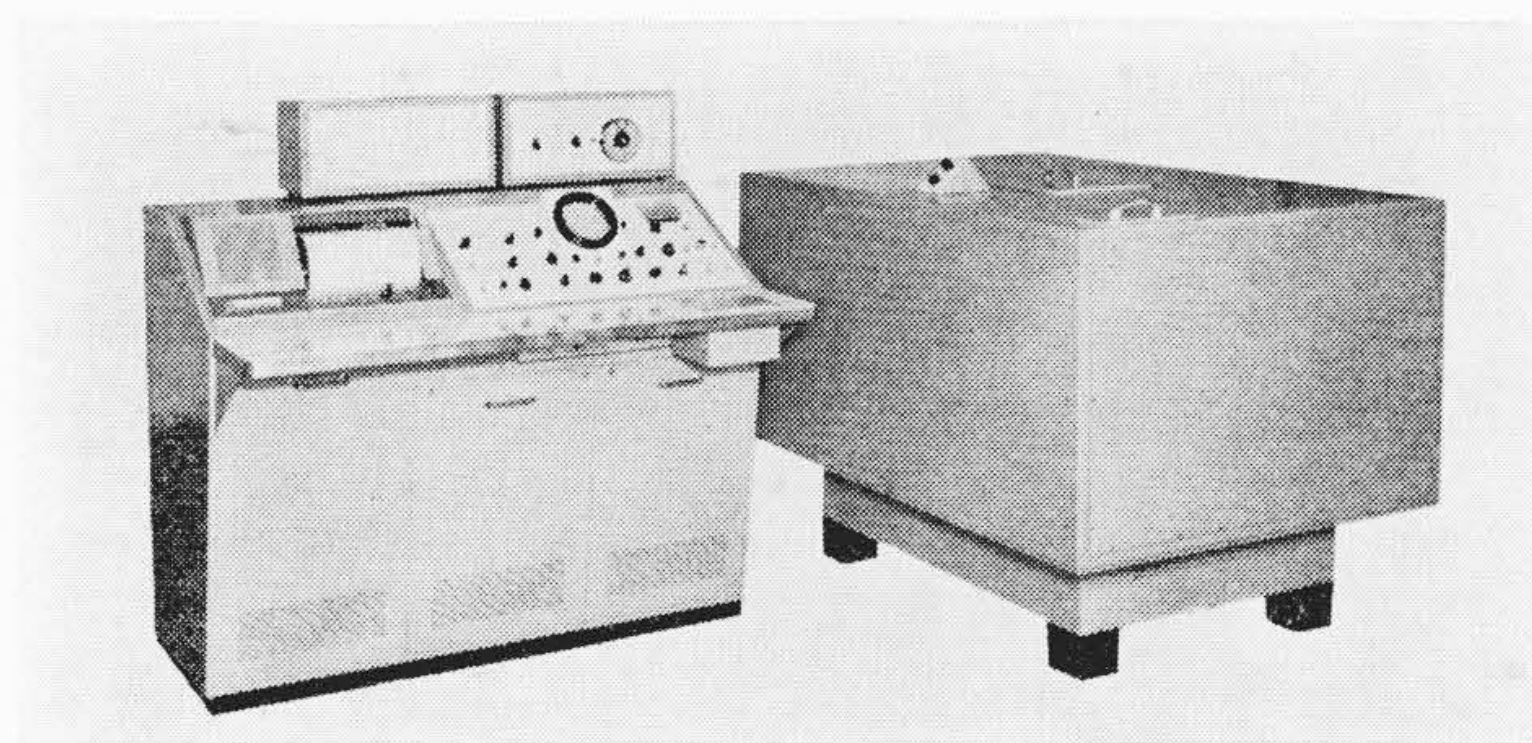
化学者が分析機器として使用するものが 3 t もの重量があり、室温を 0.1°C のけたに安定化せねばならぬとしたら、用いられる範囲はきわめて限られたものになってしまう。事実最近まで**NMR 装置はそのようなものであった。

H-60 設計の要旨は、60 Mc の標準形の分析機器として十分な性能と多様性を持ち、しかも電源、室温、冷却水、磁気妨害などの据付条件を最も寛容にしようという点につきる。永久磁石の使用ということもこの目的にほかならない。

2.1 H-60 の動作の概要

第 3 図において 5 Mc の高安定水晶発振器の出力は SSB ユニット (Single Side Band unit) に接続される。ここで 60 Mc/s に通倍すると同時に、4 kc/s の安定な低周波により変調し、片側帯波 60,004 Mc/s をとり出し、振幅安定回路を通す。この出力は減衰器を経

* 日立製作所那珂工場



第 1 図 H-60 形高分解能核磁気共鳴装置

て、任意の高周波電圧として、高周波ブリッジおよびプローブに加えられる。信号がない場合はブリッジは平衡しており出力は現われない。

信号にともなった高周波電圧は低雑音の高周波増幅器で 60 Mc/s と混合して増幅し、検波出力として 4 kc/s の低周波出力を得る。この出力は、さらに位相検波回路により吸収または分散のいずれかを選択して、ブラウン管上で観測または記録計上に記録される。この場合ブラウン管観測では時間軸発生出力が、磁場掃引を与え、またレコーダの記録の場合は目盛と同期して磁場掃引が行なわれる。

2.2 磁 石 部

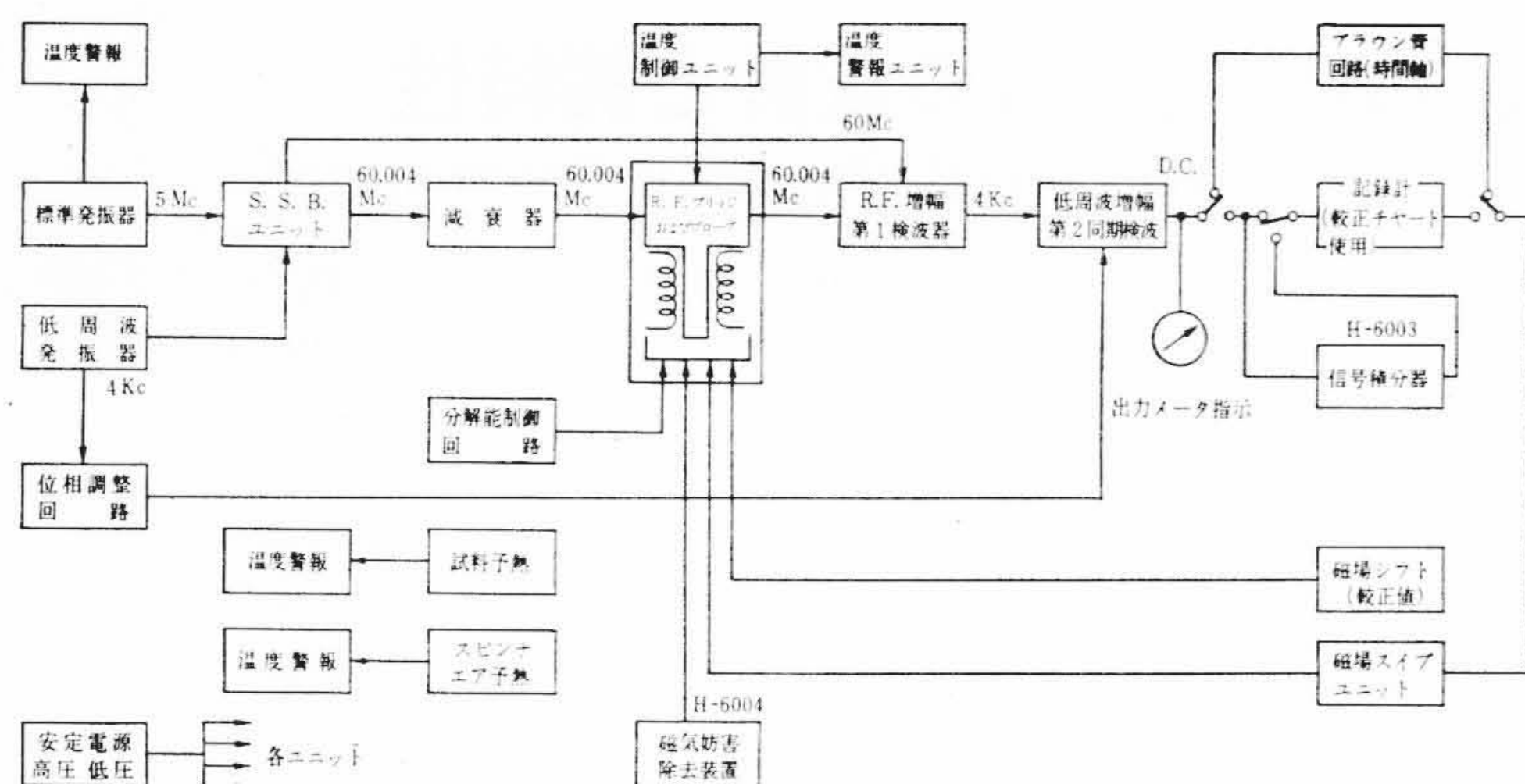
磁石形状の設計は Ugrin Sparac 氏⁽⁷⁾の方法による。磁石材料は異方性アルニコ V 形 (日立名称 YCM-1E) で、そのエネルギー積は約 6×10^6 ガウス・エルステッドである。磁場冷却を効果的に行なうため平円盤状とし、これを積重ねて使用している。ポールピースは純鉄製であって、焼鈍を施し、対抗面は十分な研磨を行なっており、さび止めのため銀メッキを施してある。ポールピース先端直径 130 mm、間げき 25 mm、重量 1,400 kg である。

磁場均一度を調整する手段として、ポールピースは互いに平行度および相対的中心位置に関して調整できるようになっている。この機構は熱的にも安定な工夫が施されている。磁場強度は磁気回路を部分的に短絡するシャントバーにより約 1% の可変範囲を有している。

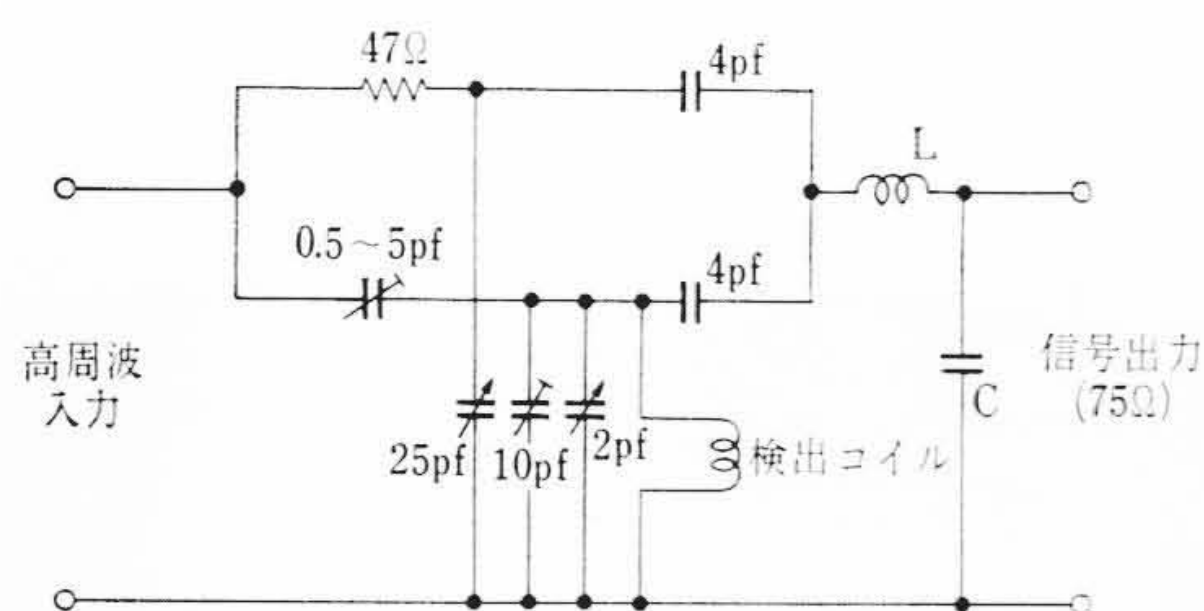
磁場強度を安定化させるために、交流減磁、直流減磁、温度履歴を加えてあり、その結果、最初の 1 年間に約 0.1%、次の 10 年間にさらに 0.1% の減磁が見込まれるに過ぎず、この値はシャントバーにより補償される。磁石強度の温度係数は約 2×10^{-4} である。

磁場強度を安定化するために特別に工夫された恒温槽を用いている。ヒータ線を張りめぐらしたアルミ板製箱に磁石を納め、アルミ

**[注] 1962 年 Varian 社 A-60 形出現まで



第2図 H-60形日立高分解能核磁気共鳴装置ブロックダイヤグラム



第5図 高周波ブリッジの定数

板には同時に感熱線を張り、その抵抗変化をACブリッジパヤより検出して、可飽和リアクタにより制御を行なった。制御の不感帯幅は約 $1/1000^{\circ}\text{C}$ であり、中心設定値は 34°C である。アルミ箱内の空気はファンにより循環せしめ、箱の外周は独立気泡体ビニール（商品名エアレックス）により保温している。磁場安定度として1時間あたり 4×10^{-8} が得られ、これは磁石温度にして $2 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ に相当する。これは磁石の大きな熱容量による平滑作用によるもので、第3図のような電気的等価回路によって表わすことができる。

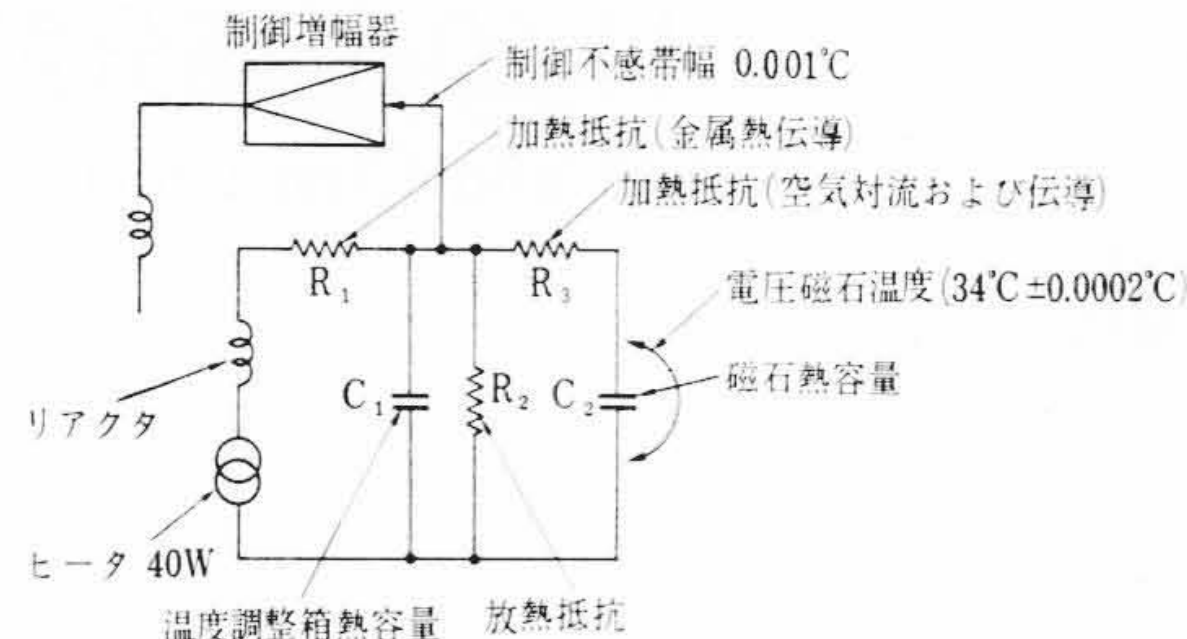
磁場均一度は磁石のみの場合試料寸法に対し、 2×10^{-7} 程度であってGolay氏⁽⁸⁾の発明による電流シムを用いて補正を加える。Golayコイルの特長は、原理的に、各シムコイルが数学的に直交関数であることであって、調整が容易なばかりでなく、高次の補正も行なうことができる。第4図は直線項補正コイルのパターンであって、プリント板で作ってある。さらに試料回転によって均一化し 1×10^{-8} 以上の均一度を得る。温度制御せる永久磁石では、磁場均一度の保存性が良い特長がある。

スピナー用圧縮空気は熱交換器を通して磁石内部へ導き、また試料はあらかじめ磁石温度に予熱できる。

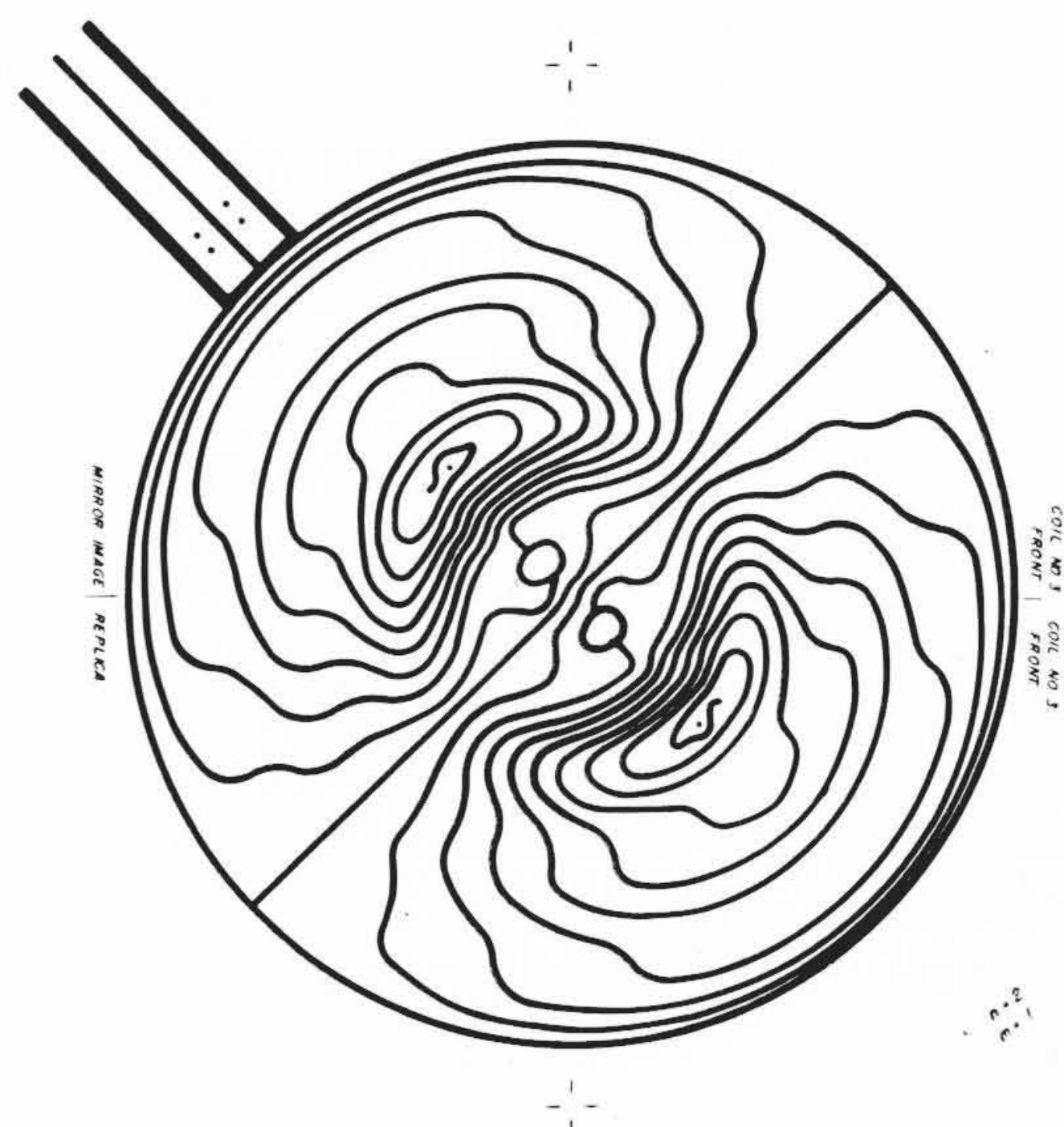
2.3 操作部

ほとんどすべての操作がパネル面で集中している。パネル面中央のカソードレイオシログラフ上であらかじめ測定スペクトラムをチェックし、単一スイッチの切換により、記録計へ移されるが両者のスペクトラムはまったく対応している。

操作部には第2図のブロック図に含まれるすべてのエレクトロニクスが内蔵されている。標準発振器は周波数5 Mcでコンベックス形水晶振動子を用いており、周波数ドリフト 1×10^{-8} /日以下、短時間変動 $\pm 2 \times 10^{-9}$ /10分以下の高安定のものである。片側帯波の発生は位相推移法⁽¹⁾によるもので、高周波ブリッジは第5図の回路構成による。すなわちRCLブリッジで平衡条件が成立する状態で使用し、共鳴によってブリッジが不平衡となり出力電圧を生ずる。高周波増幅器と結合するためLCによるインピーダンス整合を行なっ



第3図 永久磁石温度制御の電気的等価回路



第4図 Golay コイルのパターンの例

てであり、前置増幅器を用いることなく十分なS/N比を得ることができる。高周波増幅器は初段に低雑音管6R-HH8を使用し雑音指数約3 dBのホモダイナ増幅器である。共鳴信号の吸収、分散は低周波4 kcの同期検波における位相によって選択調整される。

すべてのエレクトロニクスの構成は小単位のユニット方式であって、プリント配線し、性能が規格化され、保守点検が容易となっている。標準形の真空管を使用しているほか多くの半導体を使用し故障の低減を図ってある。

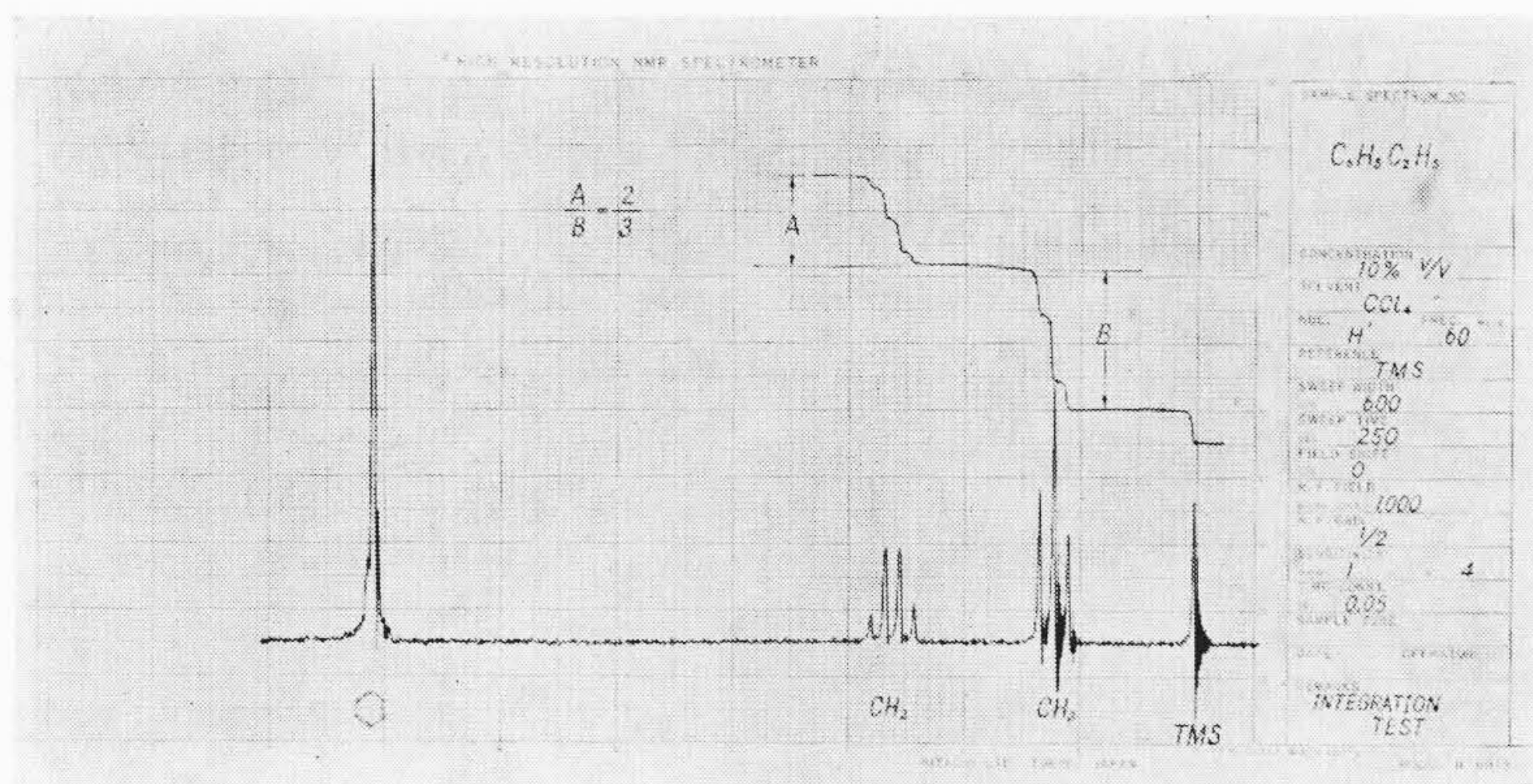
2.4 H-60の据付条件に対する寛容性

温度変化は永久磁石の磁場強度に影響するのみでなく、磁場のパターンに変化を与え均一度を変化せしめる。前者は2.2項に述べた安定度が得られており、後者は均一度 1×10^{-8} に対しては、磁場強度に対するより一けた低い温度安定度約 $1/500 \sim 1/100^{\circ}\text{C}$ あれば十分のようである。これは1週間の連続試験において磁場強度のシフトが 2×10^{-6} あった場合でも分解能は 5×10^{-9} を十分保ち得たことから推定される。

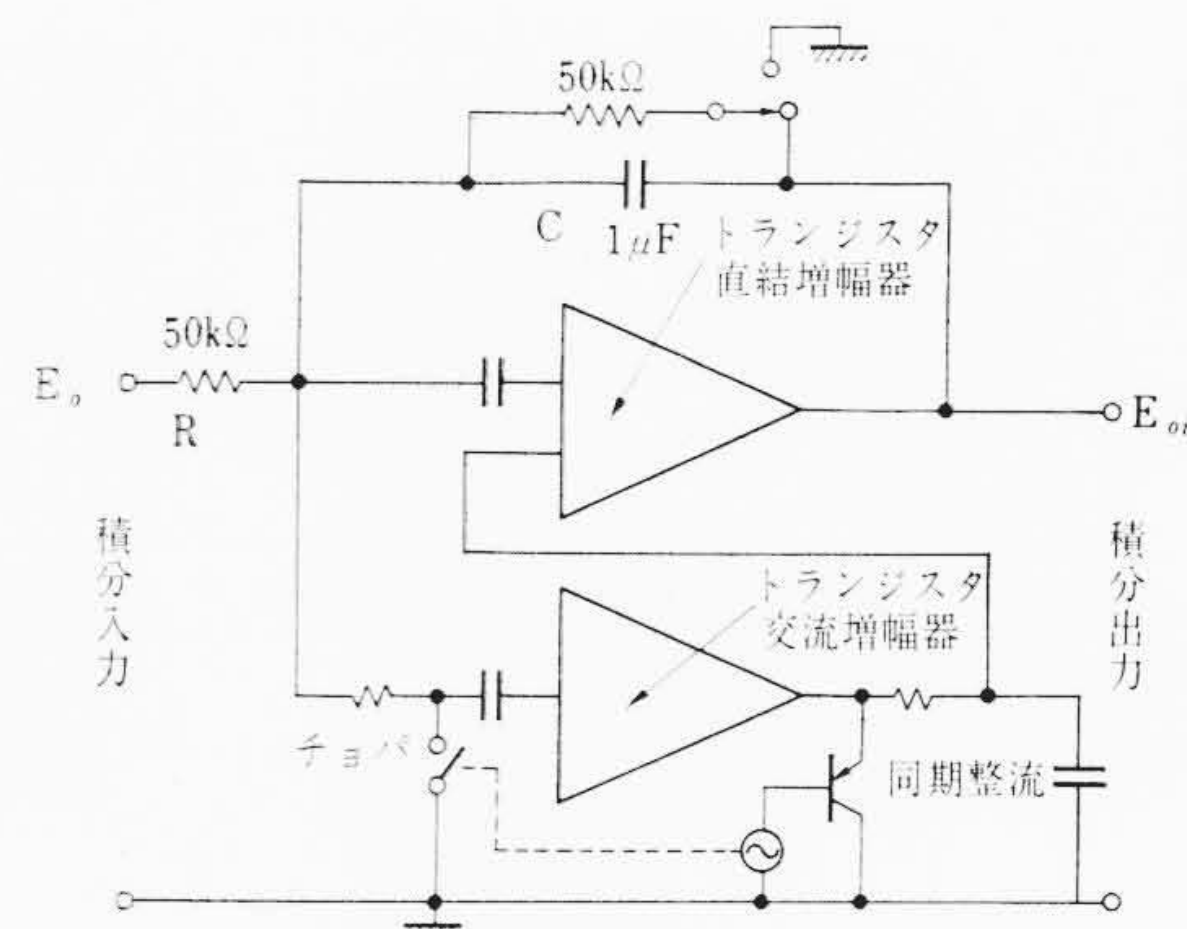
H-60の温度範囲は $18 \sim 28^{\circ}\text{C}$ であるが室温の安定性はたとえ $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ の変化が常にあっても大幅変化のないほうがより良い結果をもたらす。

冷却水を必要としないことはいうまでもないが、装置全体の消費電力が最大750 W(平均400 W)以下に過ぎないため、室温上昇が少なく、簡単な調整装置により十分な安定度を保つことができる。

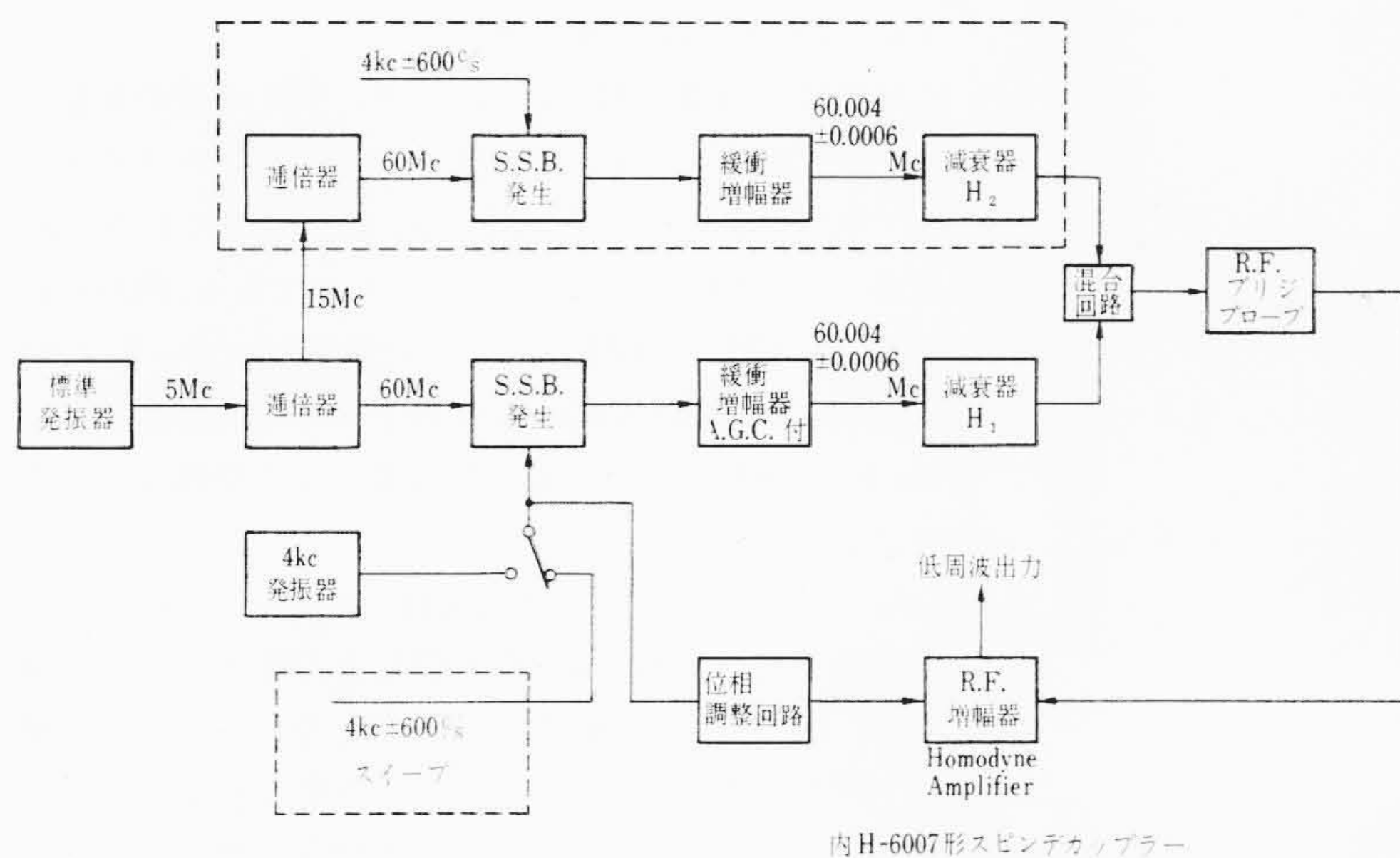
H-60の電源変化に対する許容度はきわめて大であって、簡単な定電圧装置(付属装置MODEL H-6002)を併用すれば $\pm 15\%$ の急変を含む変動に対して何の影響も受けない。また電源に重畳している高周波妨害波は内蔵している雑音防止器により除くようになっている。



第6図 10%エチルベンゼンの積分スペクトラム

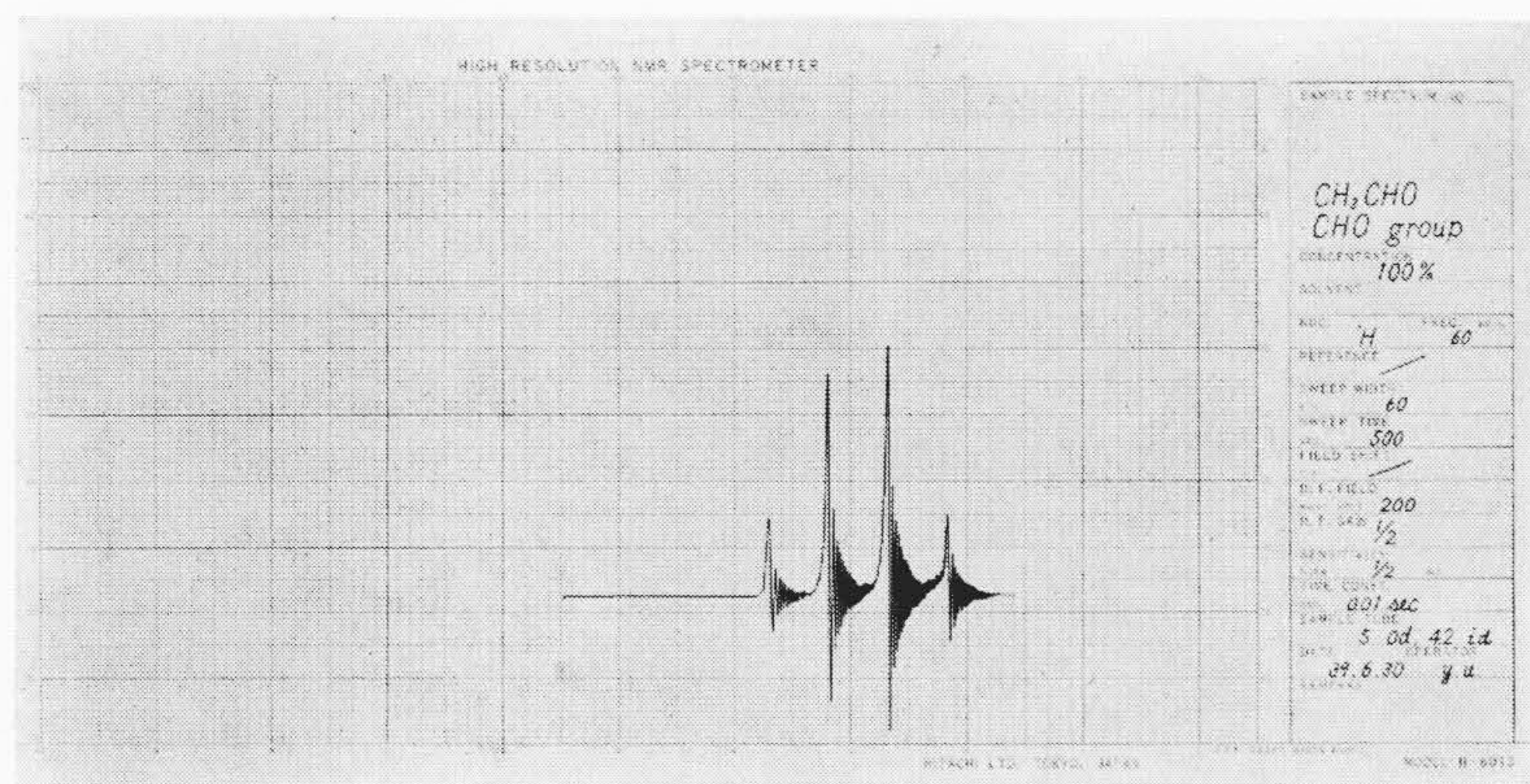


第7図 積分器ブロックダイアグラム



内H-6007形スピンドカップラ

第8図 スピンスピンデカップラの機能を示すブロック図



第9図 アセトアルデヒドのCHOグループの4重線のスペクトラム

外部磁場妨害に対しては磁気妨害除去装置 (MODEL H-6004) が付属しており、これは外部磁界を第2高調波のフィールドメータで検出増幅し、補償電流を磁石のコイルに与える方法による。単に磁石軸方向の妨害を除き得るだけでなく、任意の方向からの妨害に対して有効であり、補償周波数帯域は直流から十数サイクルまで、14,000 gauss に対して 10^{-8} に相当する検出感度をもっている。

2.5 H-60の付属装置

主要なものは、積分器、スピンドカップラ、試料温度可変装置である。

(1) 積分器

第6図は10%エチルベンゼン (溶媒四塩化炭素) の積分例であって、各基に含まれる水素原子核の割合を知ることができ、した

がって、あるピークの水素数がわかっていれば他の未知のものを決定することができる。装置としては低ドリフトの半導体演算増幅器を用いたものである。第7図は積分器のブロック図で、積分出力 E_{oi} は

$$E_{oi} = \frac{1}{CR} \int_0^t E_o(t) dt \dots \dots \dots (1)$$

である。ここで E_o は位相検波の出力である。H-60ではこの積分器は常に内蔵されている。

(2) スピンスピンデカップラ

方式としては磁場掃引法と周波数掃引法の二種がある。H-6007形デカップラは後者の方法によるもので、測定が容易であり、スペクトルの判読にあやまりがない。デカップラは主として測定スペクトルの単純化と、スピンスピン結合の有無を調べるのに用いられる。複雑な化合物の構造解析に有効な知見を提供するので、広く用いられはじめた。同一核種間の場合 homonucleus, 異種間の場合 hetero-nucleus のデカップラというが前者が多く、H-6007はプロトン間のものである。

第8図にブロックダイアグラムを示す。片側帯波変調の技法を用いて、スペクトラムを周波数掃引によって測定し、デカップルを与えるための高周波を手動によって任意にその周波数およびレベルを設定することができる。

(3) 試料温度可変装置

水酸基の検出、高分子物質の液化化、難溶性有機化合物の温度上昇による可溶化のため、さらにスペクトルの温度依存性の研究に用いられる。H-6012形温度可変装置は $-60 \sim +180^\circ\text{C}$ の温度範囲を有し、熱風および冷風による温度変化を与える形式のものであって、検出系および磁石が温度に敏感であることから断熱は磁石温度に制御した水をプローブ外壁に循環させて行なっている。

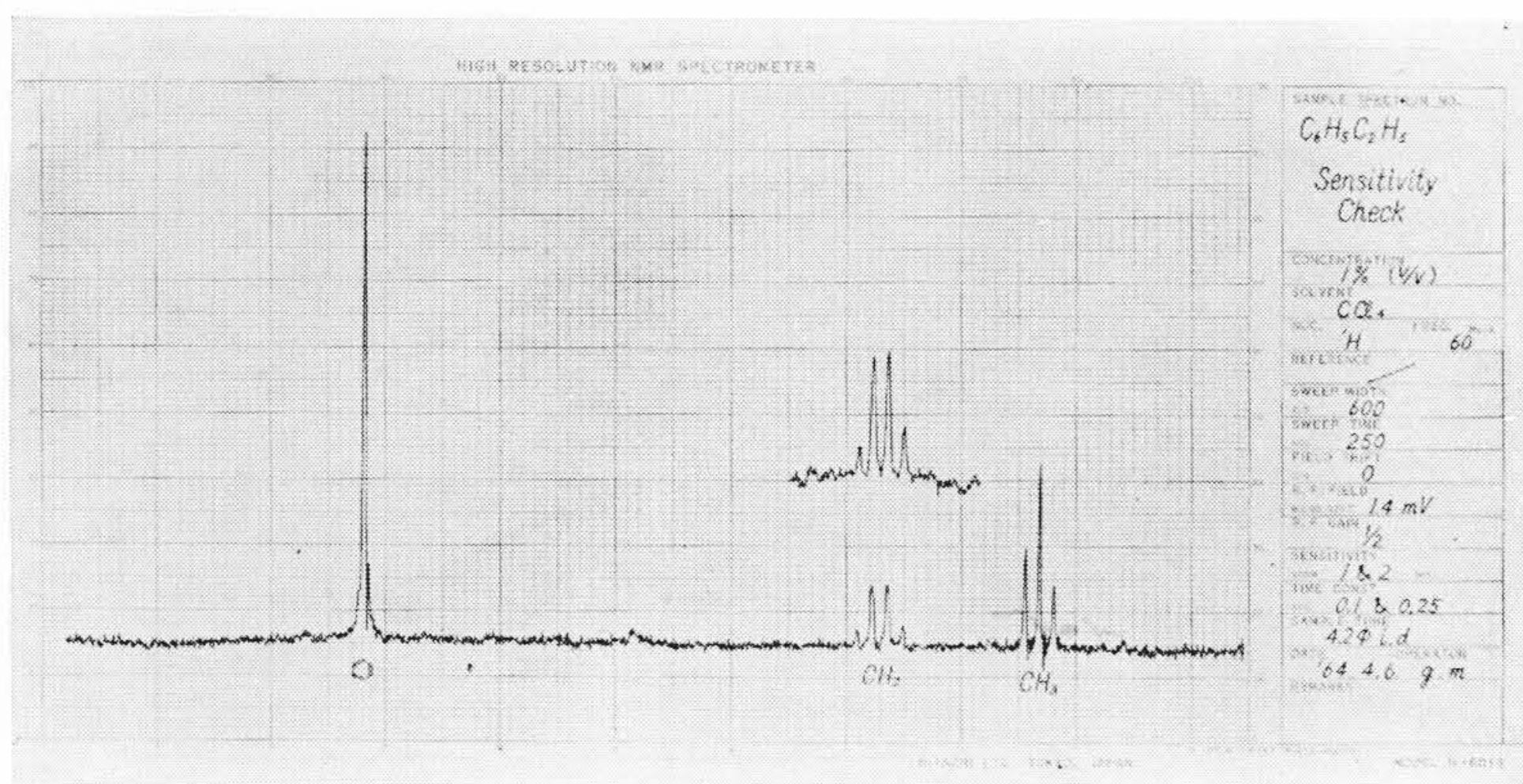
3. H-60の性能と有機化学への応用例

3.1 アセトアルデヒドのCHOグループ

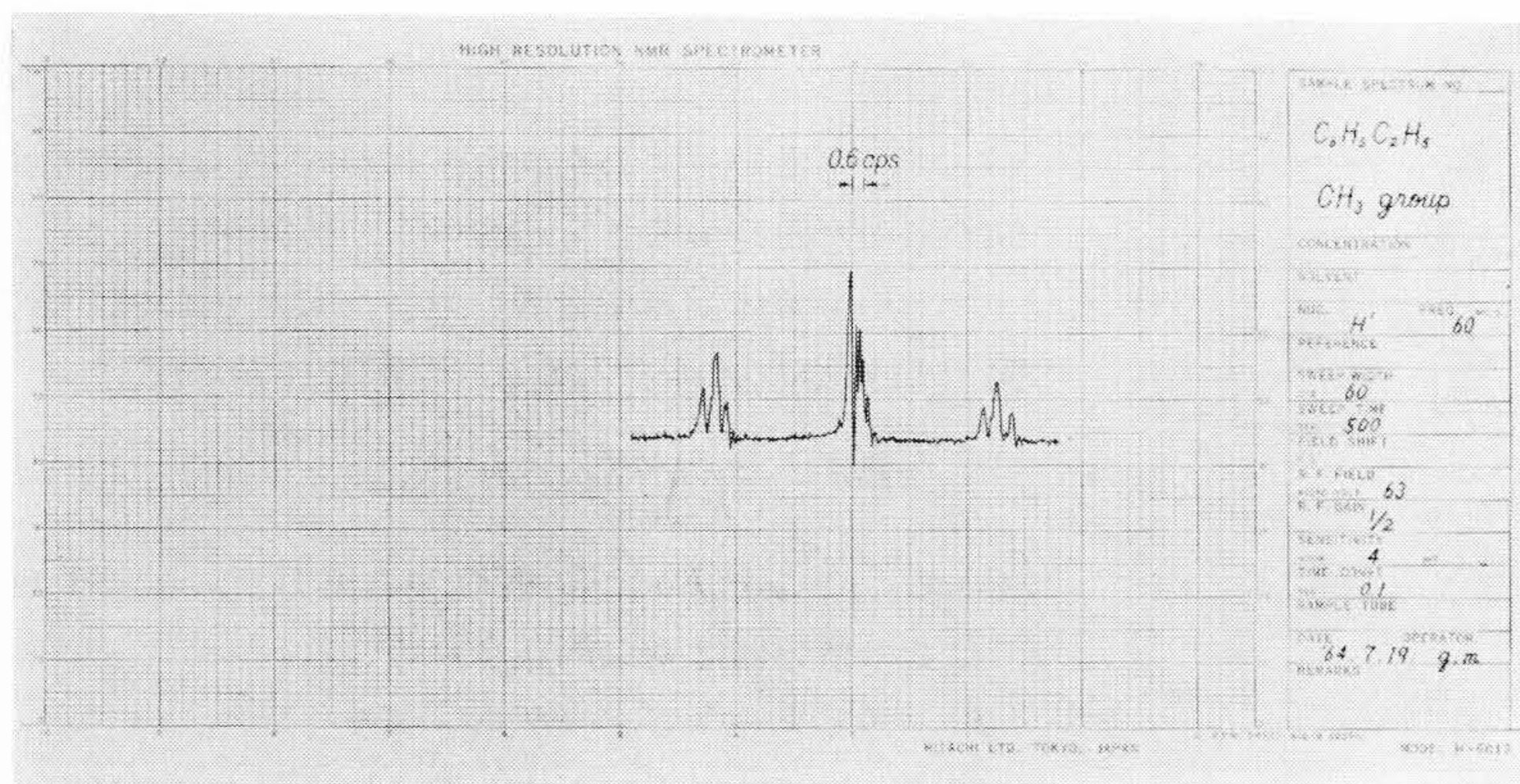
CHOのスピン結合による4重線を測定すると、ピーク間隔2.85 cpsのスペクトラムが得られる。最大ピークの高さ $\frac{1}{2}$ の幅を B (cps) とすると分解能 R は次のように定義される。

$$R = \frac{\text{半値幅 } B \text{ (cps)}}{H_1 \text{ の周波数 (cps)}} \dots \dots \dots (2)$$

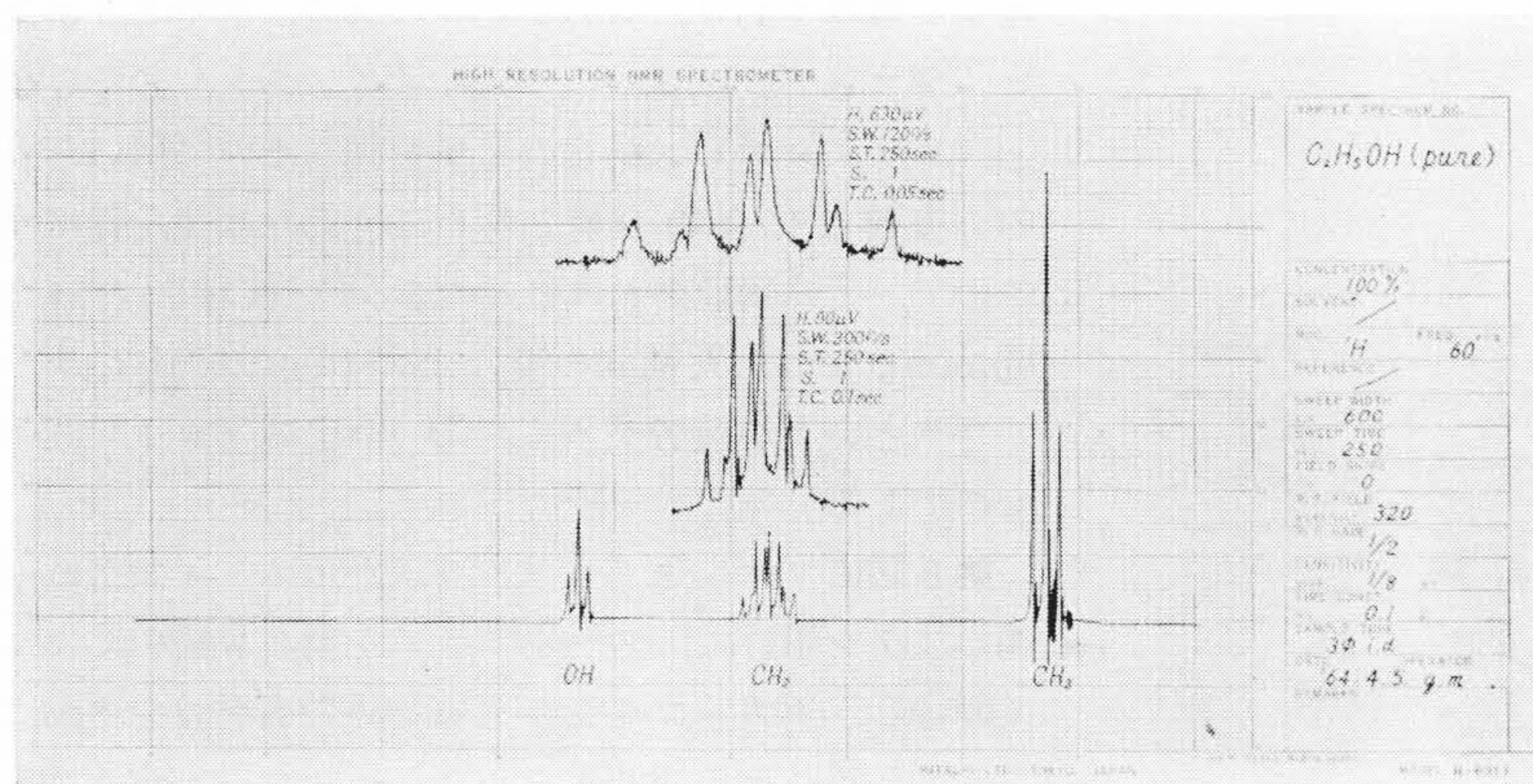
第9図では約 3.5×10^{-9} が得られている。



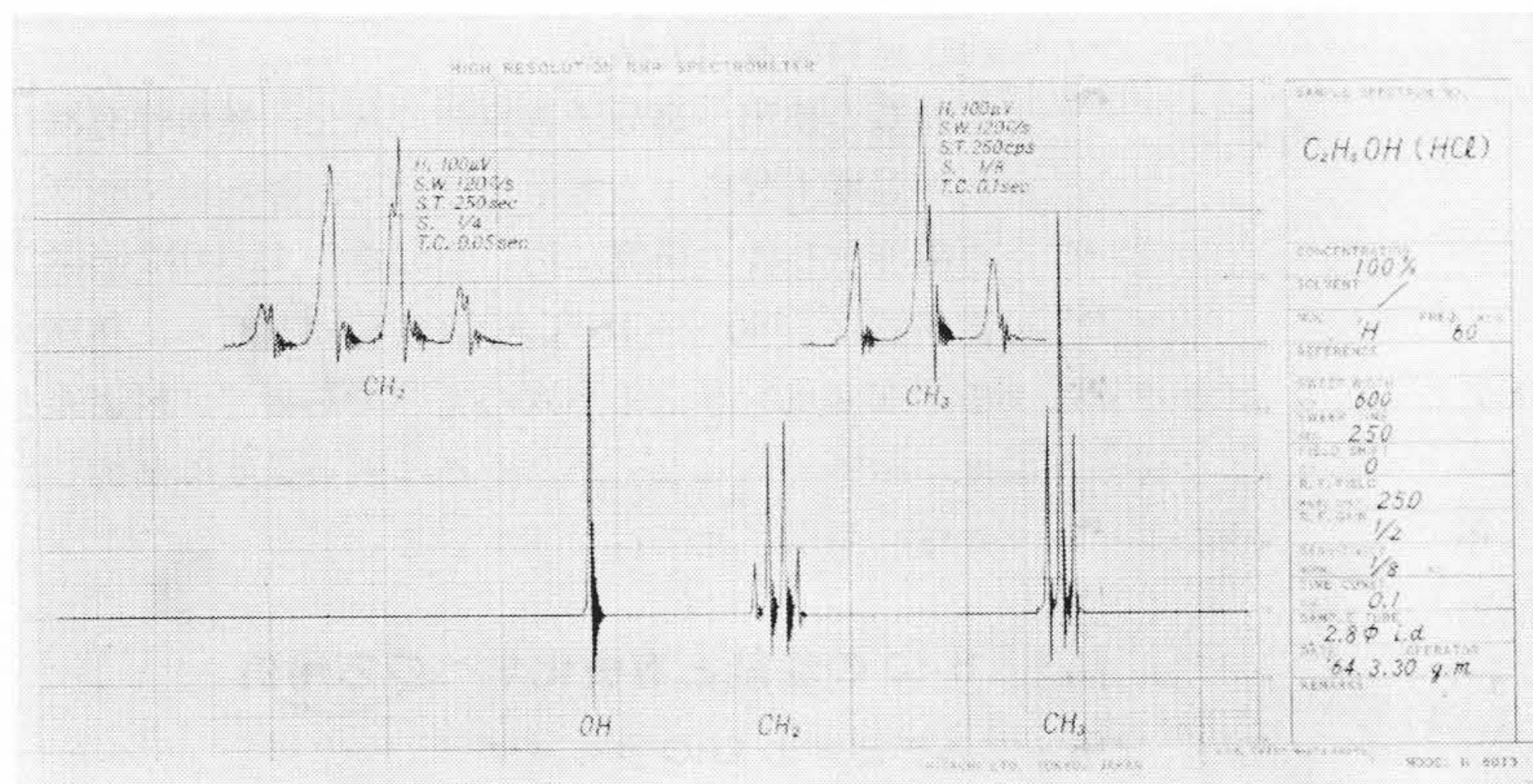
第10図 1% エチルベンゼンのスペクトラム



第11図 エチルベンゼン CH₃ グループの超微細スペクトラム



(a) 高純度のエタノール



(b) 痕跡の酸を含む場合

第12図 エタノールのスペクトラム

3.2 1% エチルベンゼン (容量比, 溶媒四塩化炭素)

一般に 1% (V/V) エチルベンゼン ($C_6H_5C_2H_5$) の CH_2 基の最大ピークの S/N が 5 程度であればよいとしている。これは 0.016 mol/l

の濃度のものが検出可能を意味する。吸収信号の面積は一定であるから分解能が大となれば、感度もまた増大する。H-60 では通常上記の $S/N \approx 10$ 程度が得られる。第10図は感度の測定例である。

3.3 エチルベンゼン ($C_6H_5C_2H_5$)

スペクトラムは第11図に示したとおりで化学シフトは Tiers 氏⁽¹¹⁾ によれば τ 値で

ベンゼン環の H^1 (C_6H_5) $\tau = 2.85$

メチレン基の H^1 (CH_2) $\tau = 7.42$

チチル基の H^1 (H_3) $\tau = 8.80$

である。 CH_3 を遅く掃引すると超微細構造のスペクトラムが得られ理論スペクトルに対応している。第11図のメチル基中央のピークは 5 本に分裂しており約 0.2 cps の間隔が区別されている。

3.4 エタノール (C_2H_5OH)

C_2H_5OH に微量の酸を添加すると、OH は酸の存在により交換反応を生ずる。この様子は NMR のスペクトラム上で明瞭にわかる。第12図(a) は高純度のもの (b) は痕跡 (こんせき) の HCl を加えたものである。図からわかるように CH_2 と OH のパターンが異なっている。(a) の OH は CH_2 とのスピンの結合により 3 本に分裂しているが (b) のそれは 1 本の鋭い吸収線となり交換反応の存在を示している。

CH_2 については、(b) では CH_3 とのスピンの結合で 4 本に分裂しているが、(a) では CH_3 と OH との結合で複雑化し、面積比 1:4:6:4:1 の 5 本となり、さらに分解能を上げると 1:1:3:3:3:3:1:1 の 8 本となる。(b) のスペクトラムはこの様子を明らかに示している。

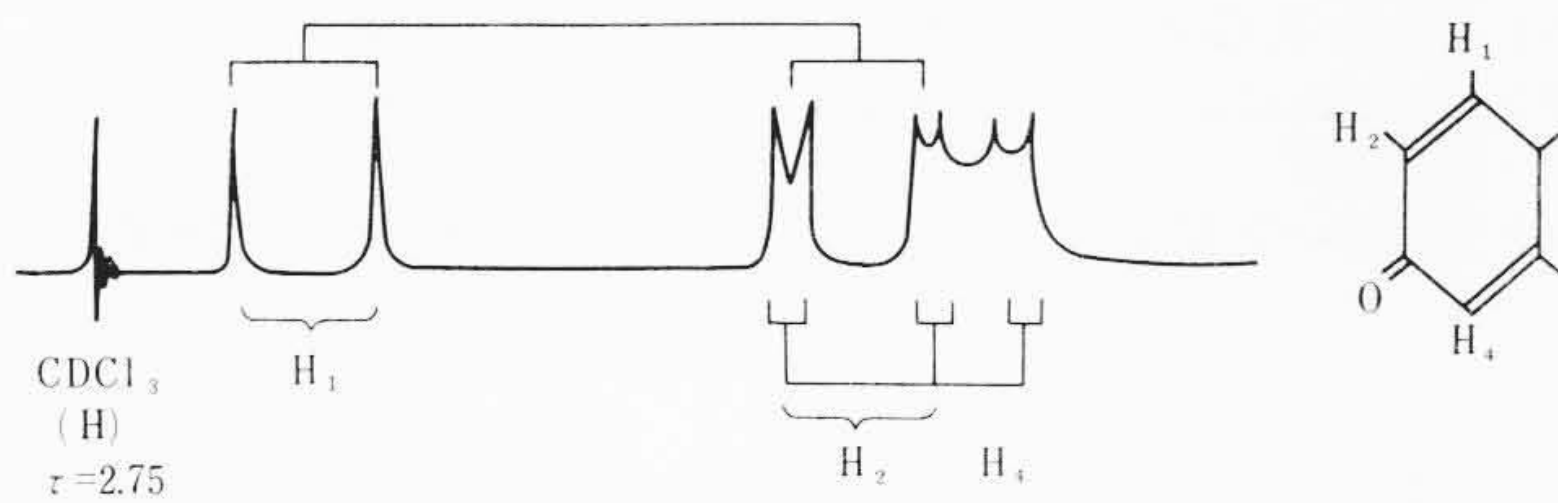
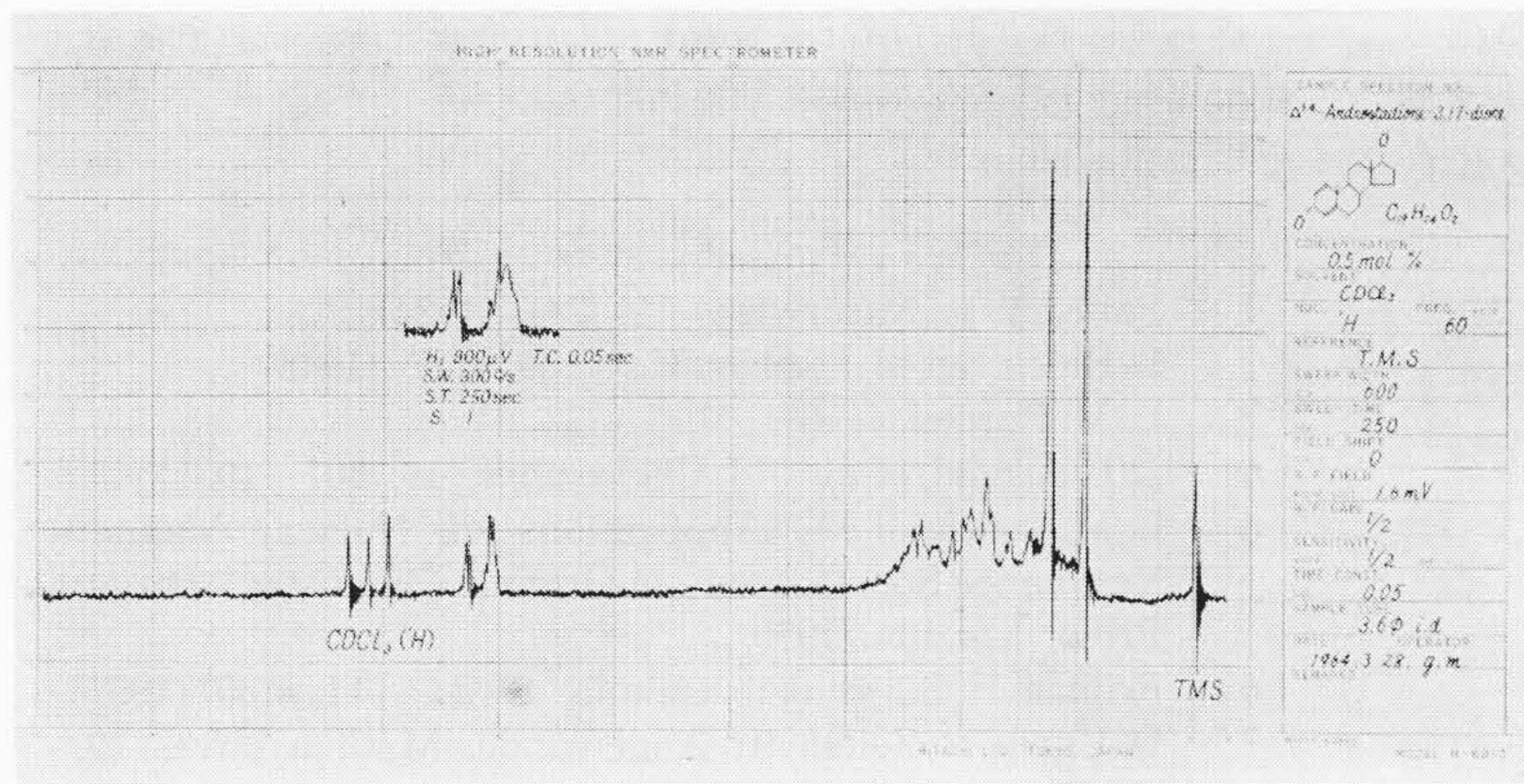
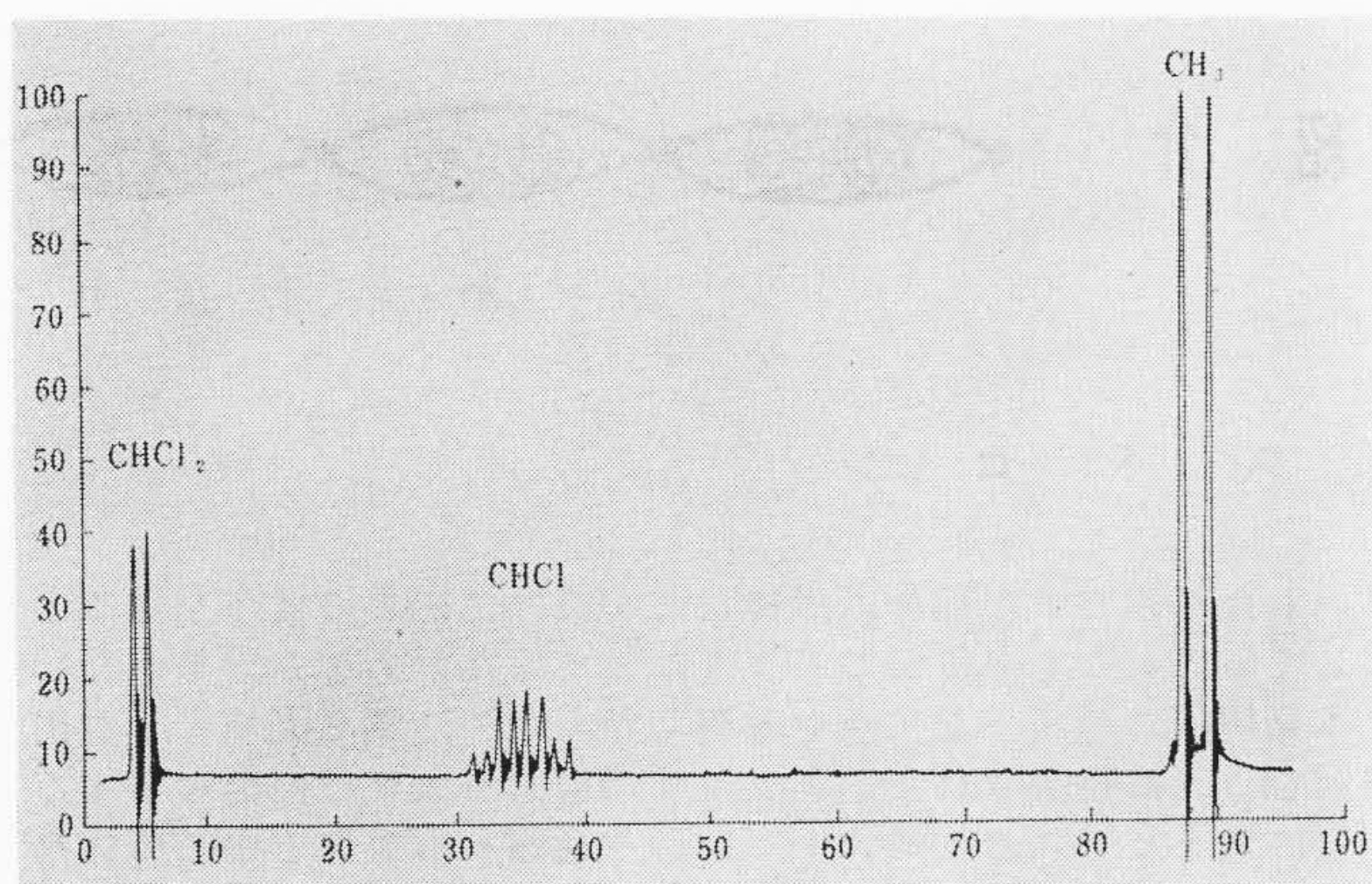
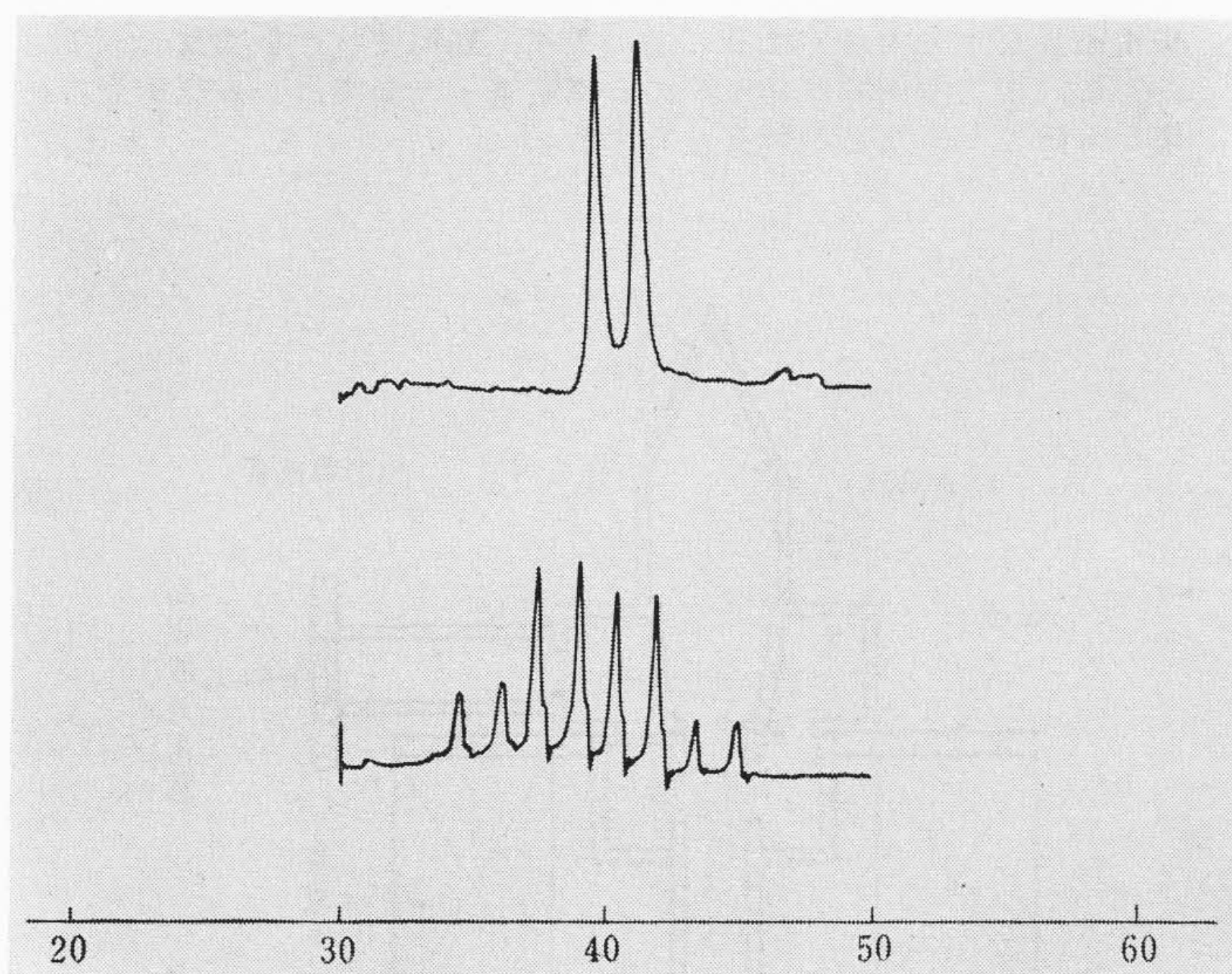
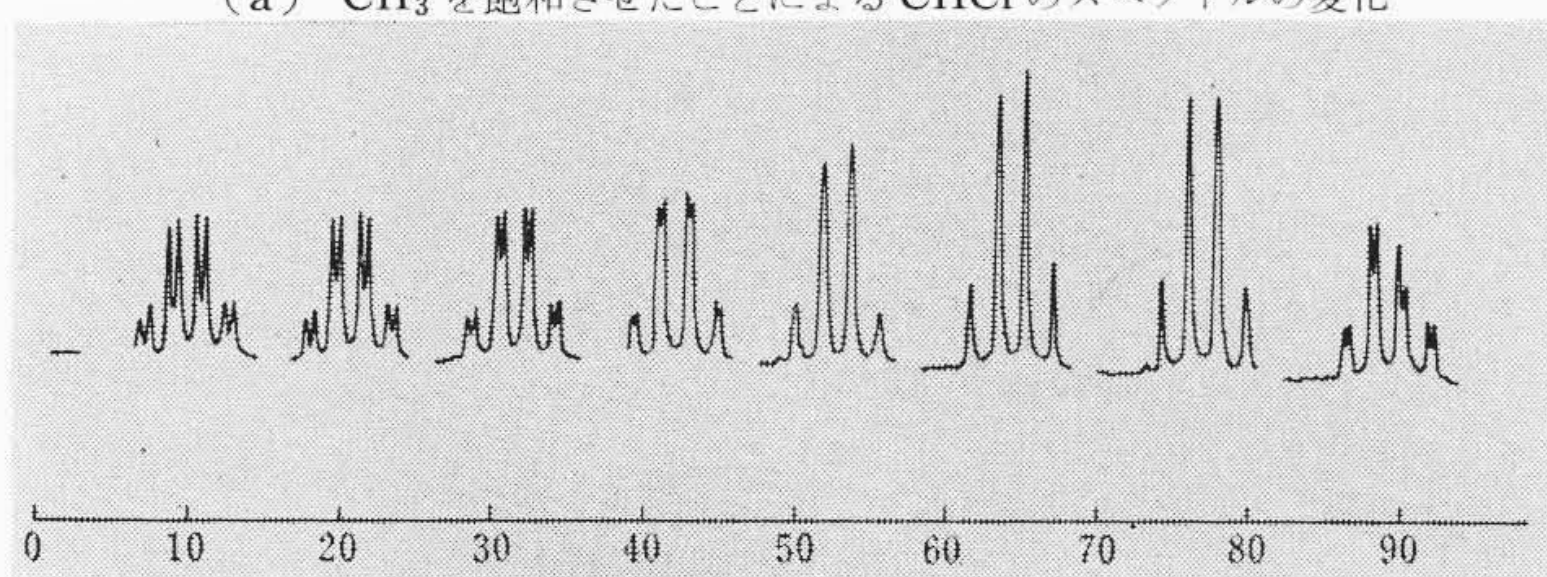
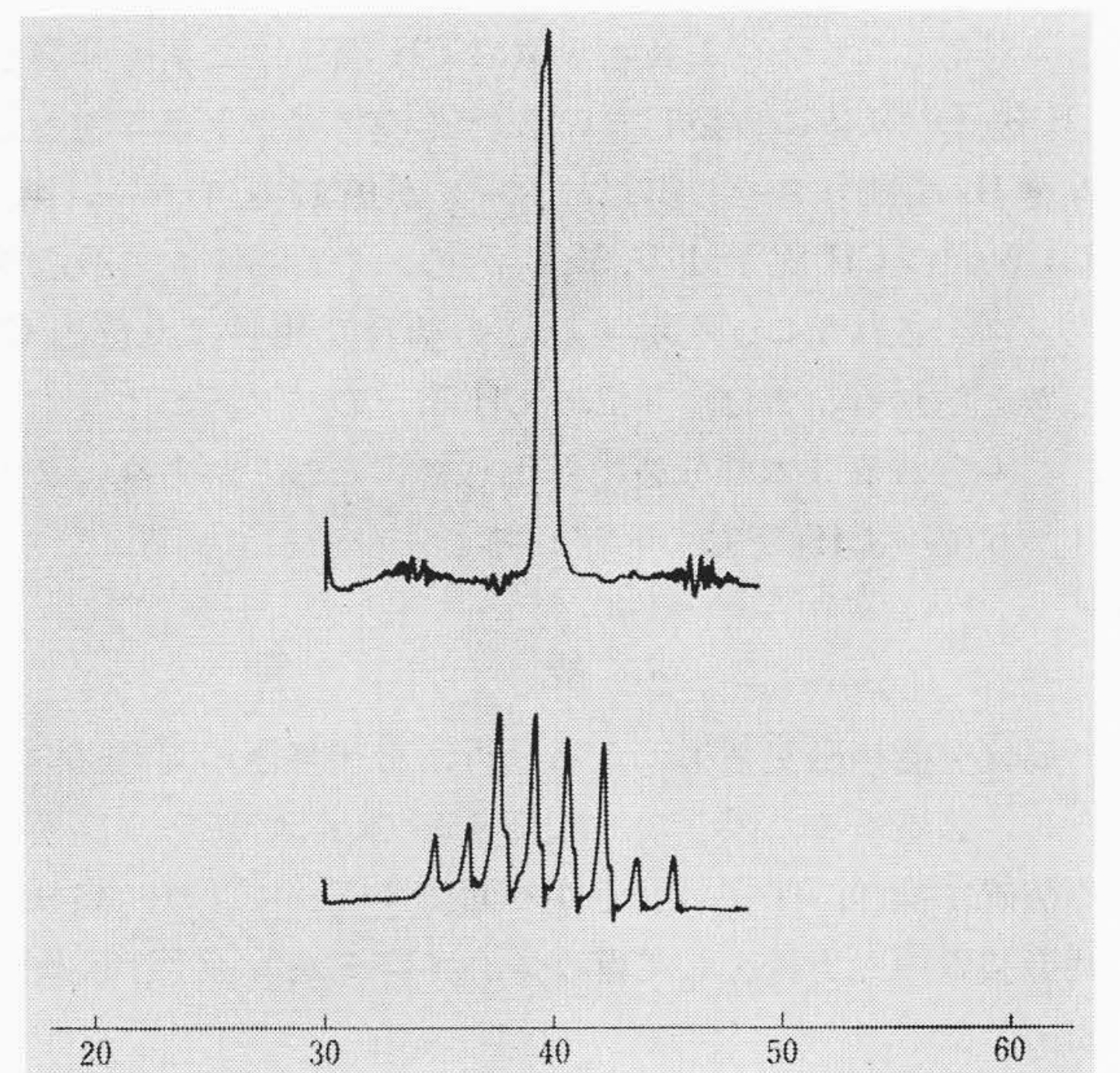
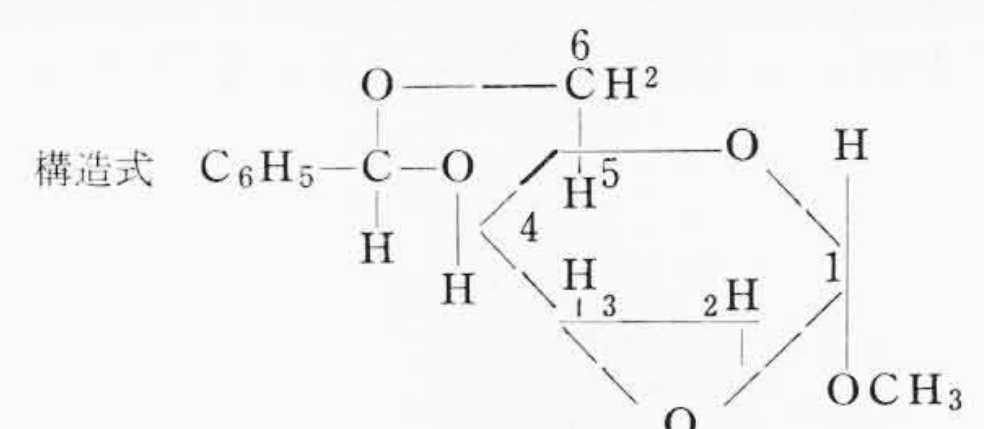
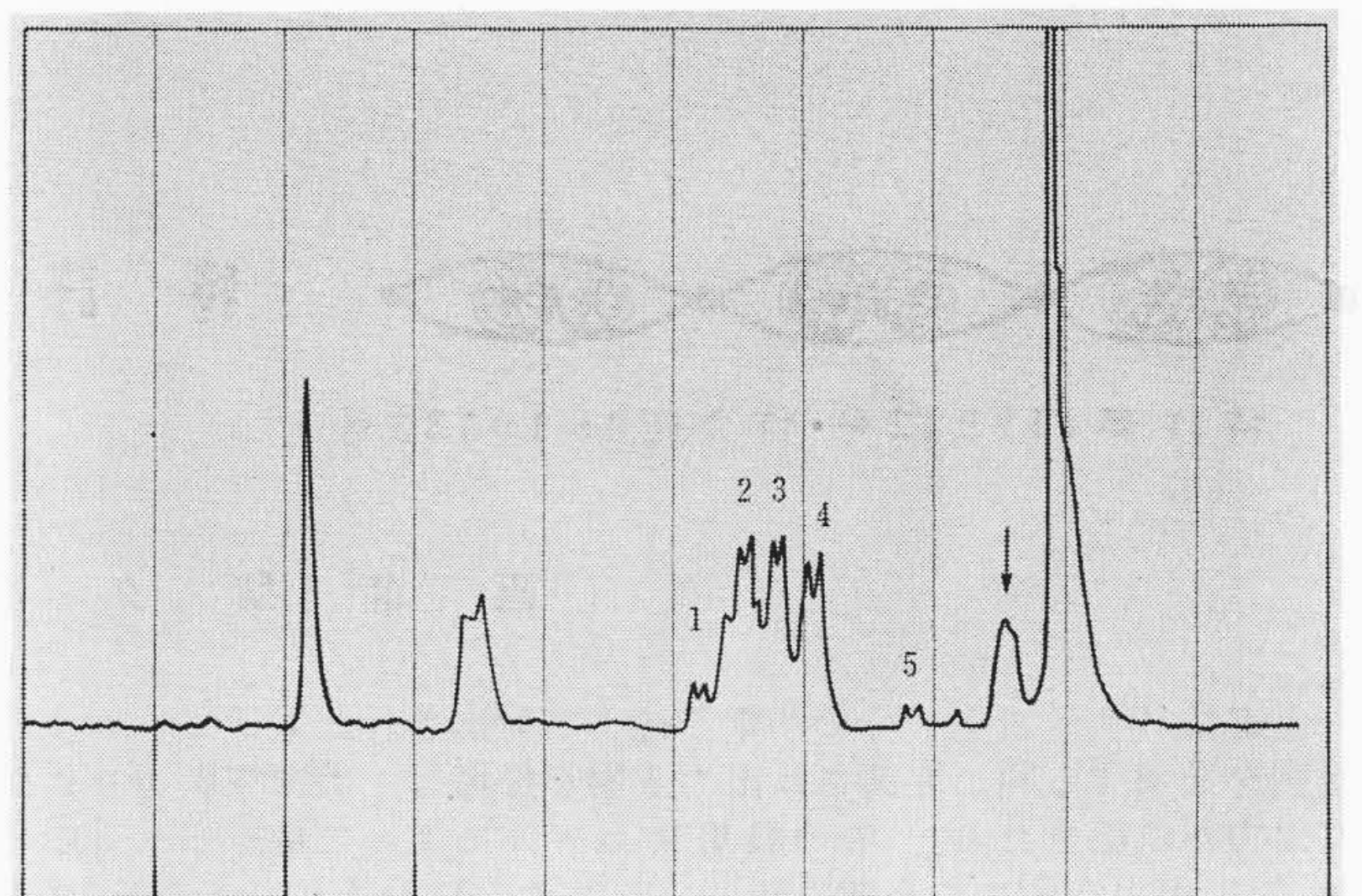
3.5 ステロイド測定の一例

$\Delta^{1,4}$ Androstadiene-1, 17-dione は第13図中に示すような構造で、a 環の 1 位および 4 位に 2 重結合を有し、3 位にケトン構造を有している。これを 0.5 mol/l の濃度で 10 ppm フルスケールを 250 秒で測定したスペクトラムが第13図である。 $\tau = 10$ に内部標準の TMS が、 $\tau = 2.75$ に $CDCl_3$ 中の残留 H^1 の信号があり、その間にステロイドの信号がある。 $CDCl_3$ の近傍の信号は a 環の $C=O$ を隔てた陽子の long range coupling によるもので、 H_1 陽子は H_2 陽子と結合して $J_1 = 10$ cps で分裂し、 H_2 も同様に分裂するが、さらに $C=O$ を隔てた H_4 陽子と結合して $J_2 = 2.0 \pm 0.1$ cps で分裂するので、 H_2 陽子の信号は 4 本になる。 H_4 陽子もまた J_2 で分裂するのはもちろんである。この様子は拡大して測定したスペクトルがはっきりと示している。

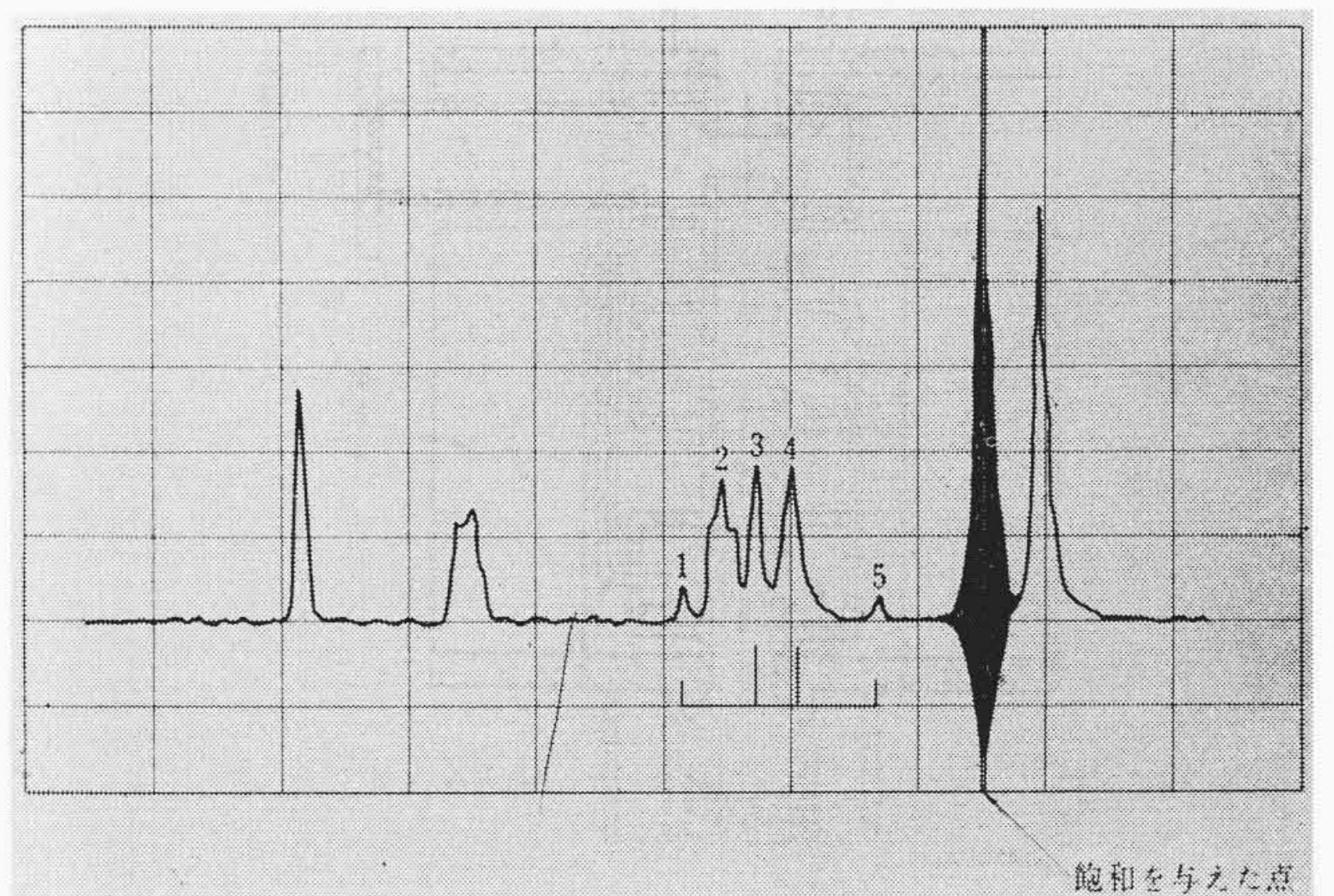
3.6 $CHCl_2$ $CHClCH_3$ のスピンデカップリングの測定例

第14図は全スペクトルで、第15図に周波数掃引法によるパターンの変化を示す。図(a) は CH_3 を高周波磁場 H_2 で飽和させると $CHCl$ の H^1 は $CHCl_2$ との結合のみとなり 2 本となることを示している。(b) は $CHCl_2$ を H_2 で飽和させると $CHCl$ は CH_3 との結合のみで 4 本となるが、この図は H_2 の周波数 f_2 を少しずつ一方向に変化させて、ちょうど H_2 が $CHCl_2$ の位置にきたとき完全な 4 本になり、さらに、 f_2 をずらしてえた一連のパターンである。 f_2 が $CHCl_3$ の位置に接近するほど 4 本のお

のこのピークの分裂の深さが小さくなっており、左右対称のパターンは周波数掃引法の特長を示している。第16図はいわゆる三重共鳴 (triple resonance) の例で、 CH_3 と $CHCl_2$ を同時に飽和させて、

第 13 図 $\Delta^{1,4}$ Androstadiene-1, 17-dione第 14 図 CHCl_2 CHCl CH_3 の全スペクトラム
(スイープ幅 300 cps)(a) CH_3 を飽和させたことによる CHCl のスペクトルの変化第 15 図 $\text{CHCl}_2\text{CHClCH}_3$ のスピンドカップリングのスペクトラム第 16 図 三重共鳴による CHCl のスペクトルの単純化

第 17 図 全スペクトラム



第 18 図 スピンドカップラーを用いたスペクトラム

周波数掃引をして得た CHCl のパターンで CH_3 と CHCl_2 との結合がなくなり単一の信号になることを示している。

3.7 methyl-2, 3-anhydro-4, 6-benzylidene-0-d-guloside のスピンドカップリング

第 17 図の数値を記入した各ピークは構造式の同一番号の CH 陽

子に対応している。1, 3, 4, 5 位の CH 陽子は2本に分裂し、2位の CH 陽子は4本に分裂している。このスペクトラム中の↓印の2重線を H_2 で飾和させて得たパターンが第17図である。第17図の1, 3, 4, 5 位の CH 陽子は 1', 3', 4', 5' のおのおの1本の吸収線となりデカップルされたことを示す。この結合の相手は6位の CH_2 であると考えられる。また、2位の CH 陽子のパターンは4本の分裂から2' にみられる3本の分裂に変化していることから高い2本の分裂だけが6位の CH_2 と結合していることを示している。

4. 結 言

高分解能核磁気共鳴による分析は今後無限の応用をもつであろうし、装置もまた限りなく改良されていくであろう。永久磁石による装置は操作、保守、安定性の面ですぐれており、高分解能核磁気共鳴装置の一方式として確立されているといっても過言ではあるまい。

終わりに日立製作所計測器事業部、中央研究所、日立研究所、那珂工場および日立金属熊谷工場の関係各位のご指導、ご討論に対し深くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) Pauli, W.: Naturwiss., 12, 741 (1924)
- (2) F. Bloch, et al: phys. Rev., 69, 127 (1946)
- (3) E. M. Purcell, et al: ibid., 37
- (4) J. T. Arnold, et al: J. Chem. phys. 19, 507 (1951)
- (5) L. M. Jackman: "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry" Pergamon Press, London, 1959
- (6) Primas, H. S., et al: Chimia (Switz), 11, 130 (1957)
- (7) D. Ugrin: Zeitschrift Angewandte, Math u phys. 12, 38 (1961)
- (8) M. J. E. Golay: R. S. I., 29, 4, 313 (1958)
- (9) たとえば山田浩: 「SSB 送受信機」p 55 オーム文庫, オーム社刊
- (10) Tiers, G. V. D: J. Am. Chem. Soc., 78, 2914 (1956)



特 許 の 紹 介



特許第419932号(特公昭38-19533号)

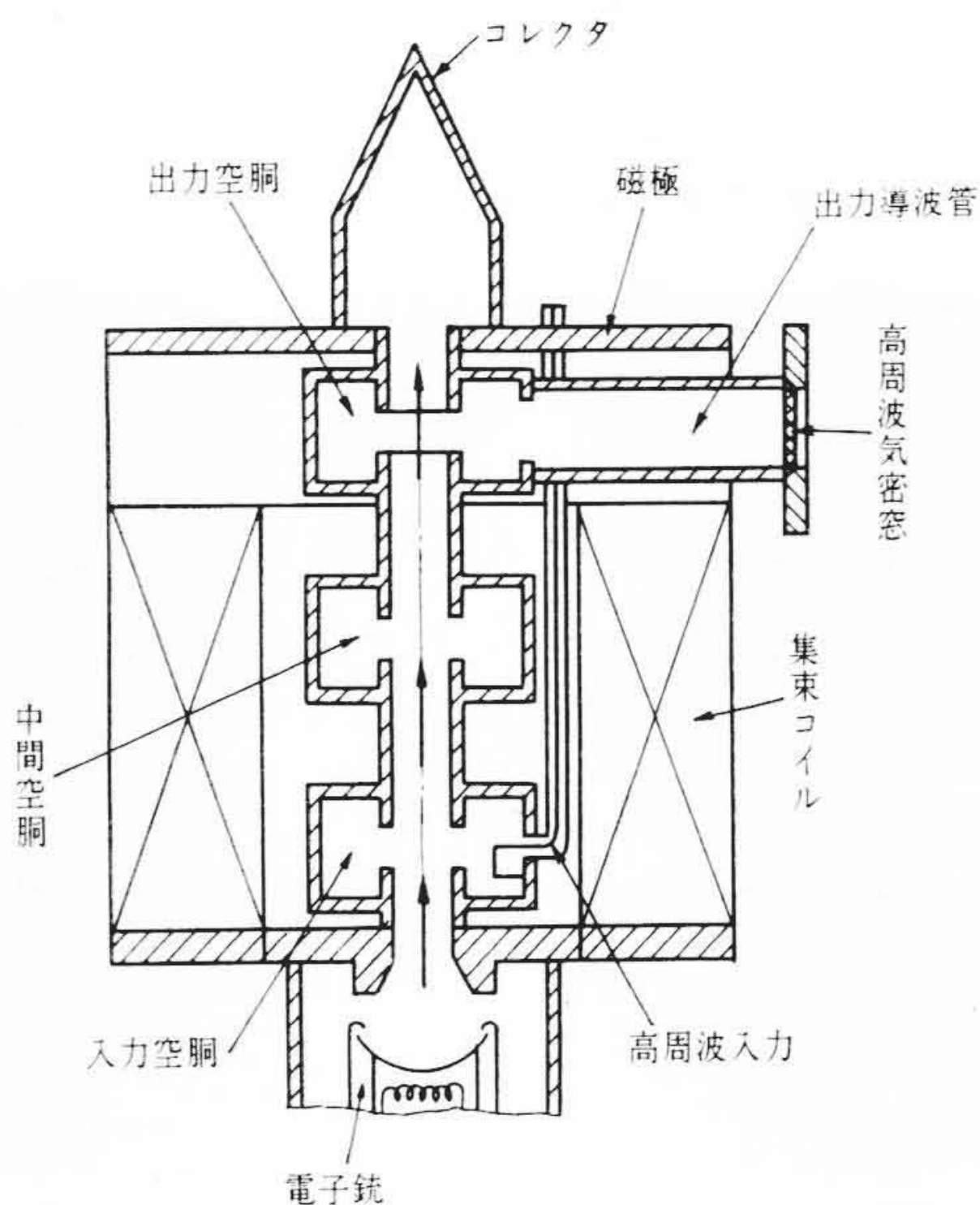
佐藤 敦・竹本 猛夫
金子 洋一

直 進 型 ク ラ イ ス ト ロ ン

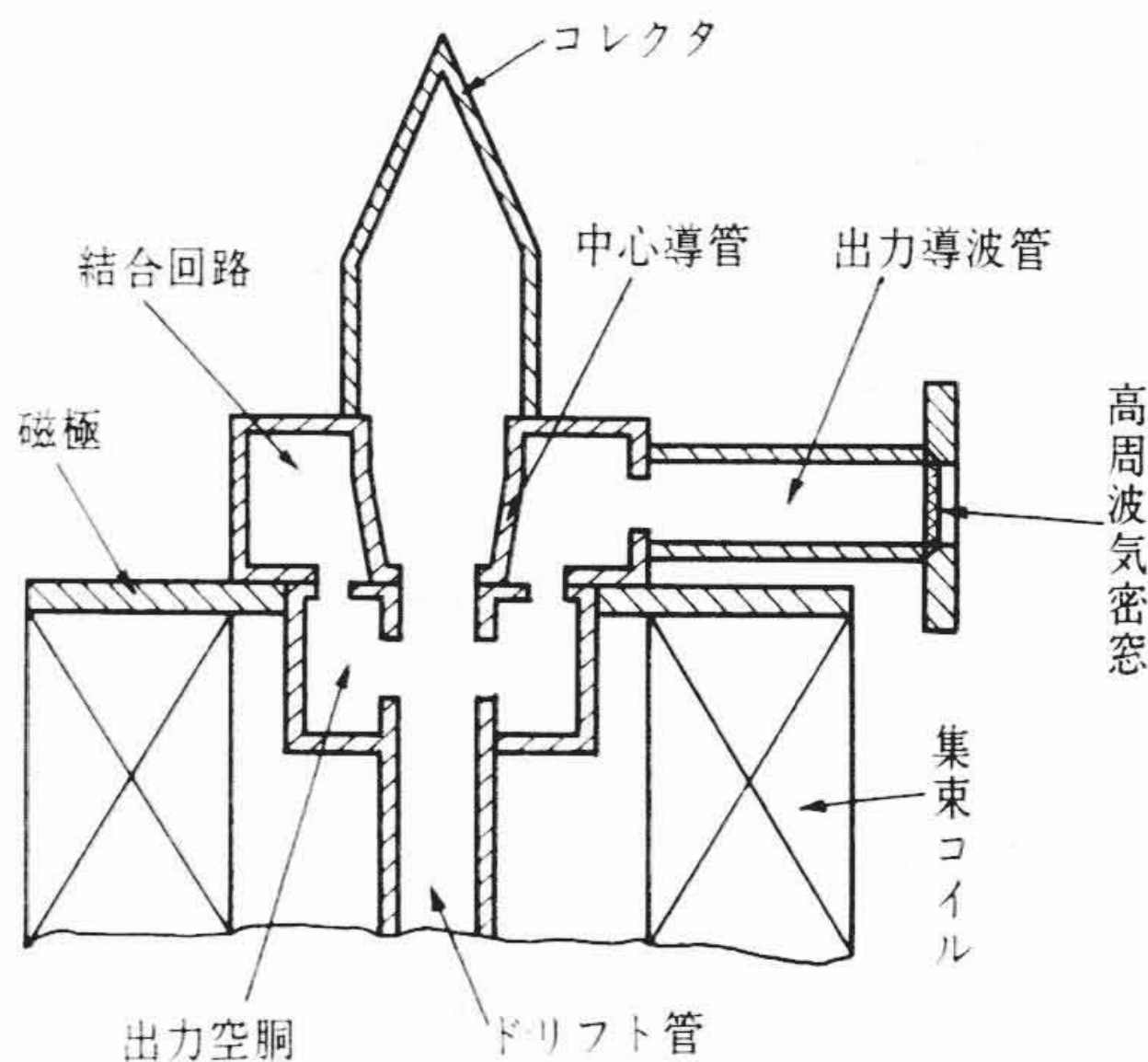
直進型クライストロンでは電子銃より射出された電子ビームは各空洞を通過する間に変調され出力空洞を励振し、出力空洞より負荷に出力が供給される。この際集束コイルによって電子ビームの発散、特に出力空洞での発散を防ぐようにするのが通常であるが、従来の構造のものでは第1図のように出力導波管が出力空洞から横方向に突出しているため、この部分に集束コイルを設けることができない。

したがってこの部分に磁極などを設けて磁界の低下を防ぐようにしているものもあるがこのようなしてもなおあまり効果がない。

本発明はこのような欠点を改善したもので、第2図のように出力空洞をこれに結合されたドリフト管内径より大きい内径を有するとともに電子ビームのコレクタへ向かう通路を形成する中心導体を有する結合回路を介して出力導波管と結合させるような構造にしたもので、これによって集束コイルを出力空洞間げきにまで延長することを可能にしたものである。したがって本発明のクライストロンは集束磁界を十分大きくすることができ、高周波特性を改良するとともに、出力空洞間げきから出る漂遊電子の衝突による気密窓の破壊をも防ぎうるなどの特長を有する。(米田)



第1図



第2図