



桑原 大介  
Daisuke KUWAHARA

## 研究课题 研究 NMR（核磁共振）的分析方法

关键词 NMR，固体的核磁共振，电子自旋共振

所属专业	研究设备中心
研究成员	桑原 大介 副教授
所属学会	日本核磁共振学会, 日本化学会
研究设备	超导傅里叶变换 NMR 装置 (270MHz, 500MHz), 200kV 穿透式电子显微镜, 场致发射扫描电子显微镜, 结晶方位分散分析扫描电子显微镜, X 射线光电子分析仪, 超高真空扫描式隧道显微镜, 原子力显微镜, 各种 X 射线衍射仪, 电子自旋共振仪, 各种质量测量仪

### 研究概要

#### 研究设备中心的大规模、高性能、昂贵的设备群

由于负责该研究室的桑原副教授也是研究设备中心的管理负责人，所以在介绍该研究室之前，简单地介绍一下这个研究设备中心。

该中心是为了统一管理物性科学研究不可缺少的设备而设立的。现在这里聚集的全部都是大规模且昂贵的研究设备。大致来说，这些设备分为「表面、界面结构分析系列」和「化学结构分析系列」这两大类。

不管怎么说，表面、界面结构分析系列设备的主体是电子显微镜，目前该中心有 200kV 热电子发射穿透式电子显微镜、200kV 场致发射穿透式电子显微镜、场致发射扫描电子显微镜、结晶方位分散分析扫描电子显微镜这四大类。

此外还有用来研究固体表面的 X 射线光电子分析仪、超高真空扫描式隧道显微镜、原子力显微镜。

化学结构分析系列设备的主体为 NMR 和质量分析仪。NMR 中有 2 台超导傅里叶变换 NMR 装置 (270MHz, 500MHz)，质量分析仪中有随机质量分析仪、双重聚焦质量分析仪、MALDI-TOF 式质量分析仪这三大类。

在物理、化学这两大领域，作为结构分析的重要设备—X 射线分析仪，该中心还增加充实了 4 轴式单结晶 X 射线衍射仪、微小部位 X 射线应力测试仪、CCD 式单结晶 X 射线衍射仪、DSC 粉末 X 射线同步测试仪。

除此之外，包括超导量子干扰式磁束计、电子自旋共振仪等，目前有 20 多台大型设备。

研究设备中心特别值得一提的就是拥有液体氦的回收、循环系统，可以回收校内用过氦，并进行液化、再循环使用。

#### 用 NMR「观察」物质，进行相关的研究

桑原副教授是电气通信大学研究设备中心的管理负责人，这与他自己的研究课题「NMR（核磁共振）的研究」密切相关。具体来说，他的研究课题就是用 NMR 来研究更好地观察物质的方法及其分析方法、方法论本身。

他的首要研究课题是「基于超声波照射的固体高分解能 NMR」。这项研究是将超声波打到溶液中的固体试验样品上，在其下面来观测 NMR 信号。研究的目的是希望试验样品在保持固体的状态下，能够得到像液体一样清晰的 NMR 光谱。

小分子溶于溶剂时，通过溶剂中的等方性快速运动，使各种相互作用变得比较平均，这样就能得到具有极高分解能的 NMR 光谱。因此如果是这样的试验样品就没有问题，但比如说分子量很大的蛋白质及生物系物质等在溶剂中不能快速运动。采用这样的物质就得不到高分解能的光谱，结果就会产



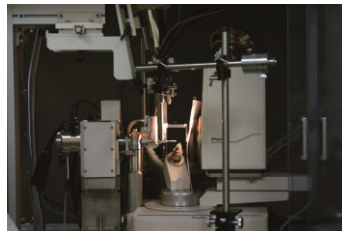
超导傅里叶变换 NMR(300MHz)



200kV 热电子发射穿透式电子显微镜



超高真空扫描式隧道显微镜



CCD 式单结晶 X 射线衍射仪

生不能很好地判定试验样品及分析结构这种问题。这个问题在「核磁共振」的领域被称为「分子量的壁垒 30K」。

如果把精力集中到分子的局部结构，而不是分子整体，那么就能开发出适用于固体状态的蛋白质及生物系物质的各种方法，用 NMR 就能进行更好地观察。但这需要试验样品同位体置换这种特殊的技术，在“未加工的”试验样品的状态下，用 NMR 来测定仍然还有很多困难。

第二研究课题是「NMR 方法的开发」，就是对固体蛋白质不进行任何精细加工，在原来的状态下就能进行结构分析。

### 优势

#### 在日本国内，他们也是比较少见的研究「分析方法」本身的研究室

在日本国内，专门研究这种分析方法的研究室还比较少，该研究室的存在非常难得。特别是在我国，

迄今为止以开发方法及方法论为研究课题的研究人员并不多。但在欧美，这种磁共振光学的方法研究非常盛行，到目前为止已经出了 4 位诺贝尔奖获得者。

如果能够开发出更好的分析方法，就能观测迄今为止不能观测到的物质，或者能够观测到更多。这对物性科学领域的研究一定可以发挥巨大的威力。

该研究室的强项就是使用丰富的研究设备，致力于这种有趣的分析方法、方法论的研究。

### 未来展望

#### 终极目标是希望实现「只观察一个分子」

“能否采用更高的分解能来观察分子量很大的蛋白质及生物系物质等”这种问题在这 20 多年的时间，一直是 NMR 分光学领域的重大课题。如果使用 X 射线衍射仪，就能观察到结晶结构，但必须是单结晶。用蛋白质等物质制作成该试验样品的单结晶会伴随着很多困难，因此自然希望用不需要单结晶的 NMR 就能进行观察、分析。此外 X 射线对试验样品还会产生破坏。在这点上，对试验样品很“柔和”的 NMR 可以说是很有优势。

该研究室想设法将上述物质较宽的 NMR 光谱变得清晰，用人为的方式让试验样品产生布朗运动，尝试将试验样品置于溶液中快速摇晃，但融合得不是很好。

还有一个研究课题就是提高 NMR 的信号强度。NMR 最大的弱点就是与其他的光学方法相比，它的信号强度无论如何都很弱。为了弥补这个缺点，该研究室考虑是不是在 ESR 信号中载入 NMR 信息。为此它的物质必须要具有不成对电子。他们认为只要有不成对电子，在理论上就有可行性，那么是不是就有实现的可能性呢？通过开发这种方法（可能要花很多年），最终通过「只观察一个分子」或者「只观察分子表面」就能进行分析就好了。