

# 大阪大学 施設紹介

⑦

産業科学研究所  
 化学関係部門

## 〔1〕 高分解能核磁気共鳴装置

(米国パリアン社製 V-4300B型)

第二次大戦後発見された核磁気共鳴の現象が化学構造の解明に有力な手段を与えることが明らかになってから化学者向きに実験室で確実に動作できる装置として世界的に定評を得た本装置の設置の要望を満たすため、日本にも文部省科学研究費の輸入機械購入費で東北大学非水溶化学研究所にまず第一に納入された。それに次いで、当所に大学関係の第2号として納入されたのが昭和33年3月であった。それ以来、すでに5年経過し、最初の3年間にはほぼフル運転を行ったため、その後、2年間はかなりの程度の修理、再調整を行わねばならぬ状態に立ち到ったが、現在、ほぼ当初に近い状態で作動している。この装置が使用されるようになって、主として有機化合物の構造決定の補助手段、反応機構の解明、物質の同定等に多くの有力な成果をあげ、大阪大学の各部署以外に他大学の研究者にも便宜を与えた。その後、国産の装置もかなり出回り、パリアン社でも新しい簡易型装置を発売、これの設置も大阪付近だけでも数箇所に通じたので、本装置の設置の当初の目的はすでに果されたといつてよい状態にある。

高分解能の核磁気共鳴で化学構造を明らかにしようとすると、試料が液体でなければならない。室温でどうしても液体とならぬ物質に対しては温度を上げて液化してはじめて測定可能となる。このために温度可変プローブが必要になる。また、有機化合物の構造、結合を知るための目的以外に、吸着水、吸臓水、沸石水あるいは固体中の動き易い外素の結合状態を知るにもプロトンの核磁気共鳴はきわめて有力な実験手段である。こうした物質の研究にも温度変化が望ましい。これらの目的に沿うた

めの温度可変プローブを科学研究費としての試験研究で試作した。今後、この方面にも研究を進め、本装置の化学方面への新しい応用面を開拓する方針で、装置を維持、保守するとともに活用を試みつつある。第1図は電

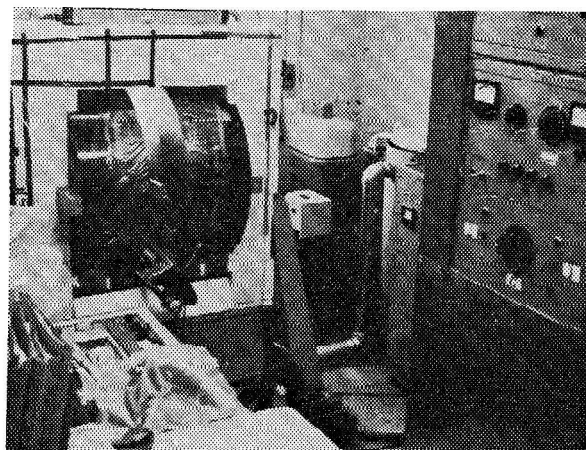


図1 高分解能核磁気共鳴装置

磁石と電源部分の写真である。中間の奥に見えるのは冷却用水のポンプとタンク、記録装置、発振装置は手前左方に半ば見えている。

## 〔2〕 広巾固体用核磁気共鳴装置

電磁石および永久磁石使用のもの各1基、測定温度範囲(−190°~200°C)

固体物理化学部門において各種部品を集め組立て調整して使用可能な状態にした装置で、現在もなお、予算の許す範囲で、種々の研究目的に合うように精度の向上、測定の自動化を行うよう改良しつつある。高分子物質の原子団、セグメントの運動状態の研究には極めて有力な手段として多くの研究が行われているが、本所においては主として、固体、とくに結晶質の中に含まれるプロト

すなわち、水素原子の結合状態あるいは運動状態の研究を目標としている。結晶水、沸石水、固体酸、固体塩基、アグクツ、クラスレート化合物等をこれまでも研究対象として研究を進めて来た。とくに、結晶中にはっきりした化学組成として含まれている水分子が液体の水と同じような核磁気共鳴の挙動を示すものもあることを明らかにし、液体用高分解能装置と広巾固体用核磁気共鳴装置のどちらでも測定に適さぬ物質に対し、温度変化を利用してこの両装置の測定不能のギャップを埋める試みを行いつつある。

常磁性イオンを含む物質では共鳴吸収線の微細構造がとり難いことが多く、これらの点の解決には別に結晶化学の同形の関係の試料を作製して検討するといった核磁気共鳴の化学への応用の開拓を進めつつある。

第2図は電磁石方式の手製の固体用核磁気装置でこれにより、多くの含水結晶の結晶水分子のプロトンの位置をきめる結晶構造解析の補助手段を確立する実験が行われた。

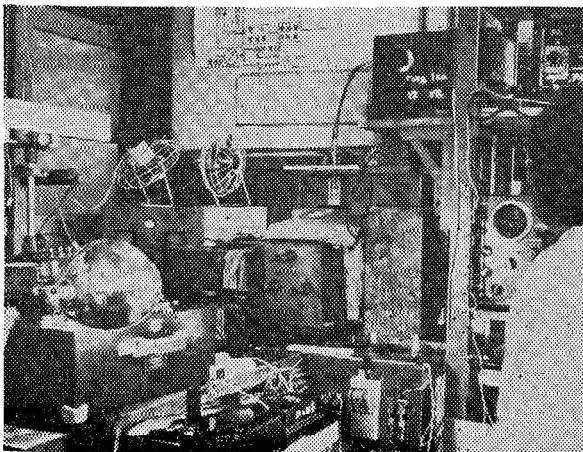


図2 固体用核磁気共鳴装置

### 〔3〕 広根式自動計測型磁気天秤

成瀬科学器械製。(昭和37年3月納入)測定温度範囲 $-190^{\circ}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、記録装置がフルスケールになる重量変化分 $5, 50, 500\text{mg}$ の3段階切替可能、測定精度 $1\%$ 以内。(3図)

この装置の本来の使用目的は金属合金の磁性とくに強磁性の測定研究にあるが高感度に設計されているため、常磁性、反磁性、反強磁性の磁化率の測定も可能である。また、非磁性物質中に含まれる極微量強磁性物質の分析にも役立つ。この点、化学分析、分光分析あるいはX線回折計による結晶相の分析で検出不可能な微量の強磁性相の確認には有効で、固相反応とくに遷移金属の硫化物、硫化物を含む反応生成物の同定にはこれまでも

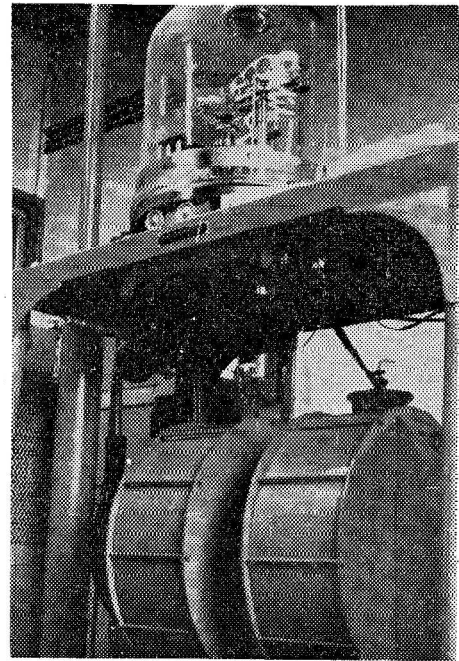


図3 磁気天秤

すでにかなり満足すべき結果が得られている。電磁石を使用しているため、磁場をかけない場合には高感度の熱天秤としても使用できるので、加熱脱水、加熱分解を伴う物質の加熱減量の測定にも利用されている。

この装置は当所の半導体測定室に設置されており、有機半導体とくに遷移金属を含む有機金属化合物、遊離基を含む有機半導体の化学結合の状態を明らかにするために欠くことのできない磁化率の測定を目的として購入されたものであるが、これ以外にも前記の無機磁性物質、含水塩等の固体物質の同定、相決定にも広く利用されている。

なお、当所の内部における共同研究として、昭和36年度から行われている、有機半導体のグループ研究としては、この地に、固体の広帯域誘電測定、直流電気伝導度測定、光電測定、顕微分光光度計、高温、低温用X線回折装置、制限視野回折装置付電子顕微鏡などの装置をも所内では自由に使用できるような体制がつけられている。

また、磁気関係の装置としても、この地、放射線実験所に、電子スピン磁気共鳴装置が整備され、共同利用が可能であるため、静磁化率の測定と相まって磁気化学に必要な測定はほぼ当所内で全般に亘って達せられる状態にある。ただ、磁気測定については極低温における測定値が必要になる場合も少なくないが、当所ではフリップス社製の窒素液化装置による液体窒素使用が温度の最下限であるため、これ以下の温度における測定は理学部付置の極低温実験室の装置に頼らねばならない。