

固体高分解能NMR

田 嶋 一 郎

1. はじめに

NMR (核磁気共鳴) 装置は、特定の原子核の近傍にある化学種の数、結合状態、存在割合、あるいは、化学物質の分子構造および運動状態などに関する情報を得るのに有用である。化合物を合成したり、天然物からの抽出した化学物質を同定したりする有機化学に携わる研究者にとって、NMR スペクトルは、研究を進める上で貴重な道標になっている。

液体試料の高分解能NMRは、フーリエ変換法の導入により急速に進歩し、 ^1H 核以外の原子核たとえば天然存在比1.1%の ^{13}C 核の観測が容易になった。これにより、有機化合物の炭素骨格構造の知見が得られ、物質の分子構造、特に高分子の立体規則性の解明や重合体の化学分析に広く応用されている。

一方、固体試料のNMRは、その分子運動が液体試料のそれに比べて桁違いに遅いために、これまでは広幅NMRに限られていた。ところが近年、双極子幅を消去するハイパワーデカップリング、感度および積算効率を改善する交差分極法、あるいは化学シフトの異方性による線幅を消去するマジック角度回転法などの手法が開発され、さらに、超伝導磁石の製造技術の進歩と相乗して、固定試料でも高分解能NMRが測定できるようになった。このことは、通常の溶媒にとけないような固体材料の物性・計測、あるいは錯体などの固体における結晶状態および立体構造の分析に意義深いものと思われる。

固体高分解能NMRは、これまでの有機化学に限らず高分子化学、生物化学、あるいはまた無機化学などの広い分野にその応用が期待できるようになってきている。そこでここでは、固体高分解能NMRに注目しその基礎となる手法、装置の構成・性能およびその具体的な応用例について紹介する。

2. 固体高分解能NMRの基礎

2.1 原理および測定法

固体試料のNMR スペクトルの線幅は、液体試料のそれに比べて著しく広い。この主な原因は、核スピンの間の双極子相互作用および化学シフトの異方性である。これらの原因を除去し、液体と同様の高分解能NMR スペクトルを得るためには、次の手法を用いることができる。

(i) 高出力デカップリング

(DD: Dipolar Decoupling)

(ii) 交差分極法

(CP: Cross Polarization)

(iii) マジック角度回転法

(MAS: Magic Angle Spinning)

これらの手法は、測定する試料の核種および化学的環境に応じて使い分ける必要がある。つまり、これらの手法を単独あるいは組み合わせることによって固体高分解能NMRの測定が可能になる。ここでは、その原理および測定法について簡単に触れる。

(i) 高出力デカップリング

静磁場 B_0 におかれた磁気モーメント μ の核②は核①に図1に示す局所磁場 h_0 を与える。

$$h_0 \sim \mu r^{-3} (3\cos^2\theta - 1) \quad \cdots \cdots (1)$$

r : 核①と核②との距離

θ : r と B_0 とのなす角

液体状態では h_0 は、時間平均の結果消去されるが分子運動の遅い固体状態では、局所磁場をベクトル的に加え合わせた局所磁場を与える。これがスペクトルの線幅 (双極子幅) となって表れる。固体におけるこの局所磁場による線幅は数十kHzにもおよぶ。このため高出力の磁場 (10 Gauss 程度) を双極子系に照射する必要がある。これを高出力デカップリングという。これに

*単位はテスラ(T)。1 T=10,000 Gauss

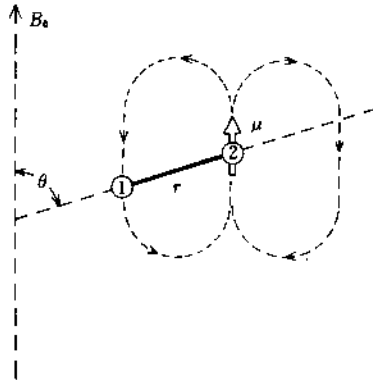


図1 双極子による局所磁場

より、 $\langle h_0 \rangle$ の時間平均は0となり線幅は改善される。

(iii) 交差分極法

天然存在比の小さい希薄スピンのたとえば ^{13}C 核の測定には高い検出感度が必要である。また固体試料の縦緩和時間は、液体試料のそれより長く、特に ^{13}C 核の緩和時間は ^1H 核の緩和時間に比べてはるかに長い。このため ^{13}C 核の測定には感度の向上と積算効率の改善が望まれる。希薄スピンの近隣に磁気回転比 γ の大きい多数スピンのたとえば ^1H 核が存在する場合には、感度を向上させ、積算効率を改善することができる。この方法が交差分極法である。

静磁場 B_0 にある核は周波数 ω 、振動数 ν でラーモア歳差運動をしている。磁気回転比を γ とすると、

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B_0 \quad \dots\dots\dots(2)$$

このとき核の磁気モーメント μ は、磁場の相互作用により一定の配向をとっている。核スピン $I=1/2$ である ^1H あるいは ^{13}C 核では、図2に示す二つの配向をとる。静磁場と同一方向の配向(α 準位)およびその逆の配向(β 準位)のエネルギー準位(E_α および E_β)の差いわゆるゼーマンエネルギー ΔE は、

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = 2\mu B_0 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式(2)および式(3)は次の関係がある。

$$\Delta E = 2\mu B_0 = h\nu = \hbar\gamma B_0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

h : プランク定数*

$\hbar$: $h/2\pi$

式(4)のときの α および β 準位にある核の数 N_α

ボルツマン分布に従っている。

$k=1.380622 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

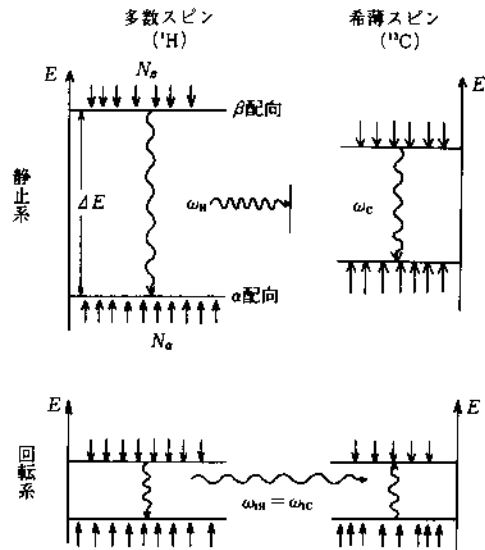


図2 核スピンのエネルギー準位

$$N_\alpha / N_\beta = \exp(\Delta E / kT) \quad \dots\dots\dots(5)$$

k : ボルツマン定数*

T : 核スピン温度

^1H 核の磁気回転比 γ_H は ^{13}C 核の磁気回転比 γ_C に比べて大きい。したがって静磁場中(静止系)における式(4)で示す単位差と式(5)で示す核の分布状態は、 ^1H スピン系と ^{13}C スピン系とで大きく異なっている。このため、 ^1H スピン系から ^{13}C スピン系へのエネルギー移動は起こらない。

しかし今ここで静磁場 B_0 に垂直な方向に回転磁場 B_1 を与えるとNMR現象がおきる。このとき、 ^1H スピン系への回転磁場 B_{1H} と ^{13}C スピン系への回転磁場 B_{1C} とを変化させて ^1H および ^{13}C スピン系のラーモア周波数 ω_{1H} および ω_{1C} とが同じようになる条件にしたとき、 ^1H および ^{13}C スピン系間で共鳴し、エネルギー交換が可能になる。この条件をハートマン・ハーン条件という¹⁾。

$$\omega_{1H} = \gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} = \omega_{1C} \quad \dots\dots\dots(6)$$

この結果、 ^{13}C スピン系の磁化は B_{1C} 方向に誘起され、 ^{13}C 核測定感度は最高 γ_H/γ_C だけ向上する。さらに実際の測定では、積算の繰り返し時間は ^1H の縦緩和時間に依存するため、積算効率を改善することができ

* $k=1.380622 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

る²⁾。

以上が交差分極法の原理である。次に実際の測定について述べる。図3に示すように、まず¹Hスピン系に高周波磁場 B_{1H} ($\pi/2$ パルス) を照射し、次いで位相が $\pi/2$ 異なるパルスを照射することにより ω_{1H} の周波数で回転したまま¹Hスピン系を固定する。これをスピンロッキングという。これと同時に式(6)の条件を満足する高周波磁場 B_{1C} を¹³Cスピン系に照射する。このとき、¹Hスピン系のパルス照射後 t_{cp} 時間後の磁化 M_{1H} は、初期磁化 M_{0H} と次の関係で減少する。

$$M_{1H} = M_{0H} \cdot \exp(-t_{cp}/T_{1H}) \quad (7)$$

t_{cp} : 交差分極時間 (接触時間)

T_{1H} : 回転系の¹H核スピンの縦緩和時間

一方、式(6)の条件下にある¹³Cスピン系のパルス照射後 t_{cp} 時間後の磁化 M_{1C} は、初期磁化 M_{0C} と次の関係で増加する。

$$M_{1C} = M_{0C} [1 - \exp(-t_{cp}/T_{CH})] \quad (8)$$

T_{CH} : ¹Hおよび¹³C核スピンの緩和時間

したがって、 t_{cp} 時間後¹³Cスピン系の高周波磁場を切り、その自由誘導減衰 (FID: Free Induction Decay) を¹Hスピン系のデカップリングを行いながら観測すると、感度が向上した¹³C核の固体高分解能NMRスペクトルが得られることになる。さらに、この方法での積算繰返し時間は、¹Hの緩和時間に依存するため、積算効率を改善することができる。また、式(7)および(8)に示した緩和時間は、分子の運動状態を密接に反映したパラメータとなる。

(iii) マジック角度回転法

$I=1/2$ の核スピンにおいては、双極子相互作用と

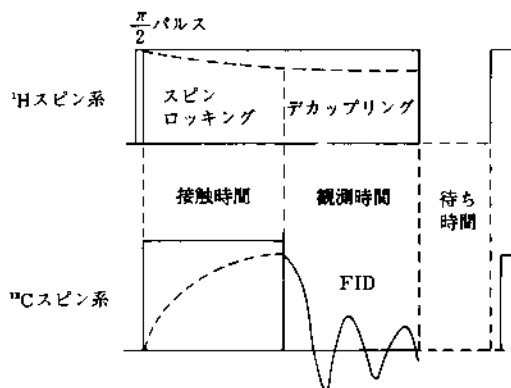


図3 交差分極法

化学シフトの異方性が固体試料のNMRスペクトルの線幅に大きく影響する。

磁気モーメント μ の核スピンによる局所磁場についてはすでに式(1)に示した。式(1)からわかるように局所磁場は $(3\cos^2\theta - 1)$ の係数に依存している。一般に磁場 B_0 における核スピン I_i と I_j との双極子相互作用は次式で表される。

$$\mathcal{H}_D = \frac{\hbar^2}{2} \gamma_i \gamma_j \sum_{ij} \gamma_{ij}^{-1} \times (3\cos^2\theta_{ij} - 1) (I_i I_j - 3I_{iz} I_{jz}) \quad (9)$$

γ_i, γ_j : 核スピン I_i および I_j の磁気回転比

γ_{ij} : 核スピン I_i および I_j のスピン間距離

θ_{ij} : γ_{ij} と磁場 B_0 とのなす角

I_{iz}, I_{jz} : 核スピン I_i および I_j の磁場

B_0 方向 (z 方向) の成分

磁場 B_0 に対し角度 β をなす軸のまわりで試料を回転させると式(9)の θ_{ij} に関する時間平均は次式になる。

$$\langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) (3\cos^2\phi_{ij} - 1) \quad (10)$$

ϕ_{ij} : r_{ij} と回転軸とのなす角

ここで $3\cos^2\beta - 1 = 0$ になるような角で試料を回転させれば双極子相互作用はゼロとなる。図4に示したように、この角度をマジック角度という。

$$\beta = 54^\circ 44' \quad (11)$$

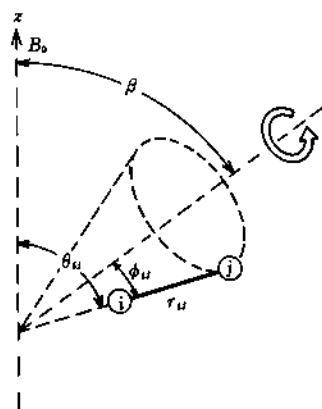


図4 マジック角度回転法

次に化学シフトの異方性による線幅についてみる。磁場 B_0 における核スピン I の化学シフトの相互作用は次の様にかかる。

$$\mathcal{H}_c = \hbar B_0 \sum_i r_i \sigma_{iz} I_i \quad (12)$$

σ_{iz} : 化学シフトテンソル σ の磁場 B_0 方向

(zz 方向) の成分

ここで磁場 B_0 に対し角度 β をなす軸のまわりで試料を回転させると式(12)の化学シフトの時間平均値 $\bar{\sigma}_{iz}$ は次式になる。

$$\bar{\sigma}_{iz} = \frac{1}{2} \sin^2 \beta t_r \sigma_i + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \sum_i \sigma_{ii} \cos^2 \chi_{ii} \quad (13)$$

$t_r \sigma_i$: 化学シフトテンソル

χ_{ii} : σ_{ii} と主軸とのなす角

ここで式(13)で示す β を代入すると式(13)の第2項である異方性項は消え式(14)になる。

$$\bar{\sigma}_{iz} = \frac{1}{3} t_r \sigma_i = \sigma_i \quad (14)$$

すなわち、液体試料における化学シフトとかわらない。したがって固体試料をマジック角で回転させなが

ら、NMR 測定を行えば液体と同様の異方性のない化学シフトが得られる。以上のような双極子相互作用および化学シフトの異方性などによる線幅の消去法をマジック角度回転法という³⁾。

2.2 構成および性能

固体高分解能NMRスペクトルの測定のための装置の構成について述べる。図5には、超伝導FT-NMRスペクトロメータのブロックダイアグラムを示した。固体高分解能NMR測定のためには、電気回路は高出力デカップリングに耐える構造でなければならない。固体試料を回転させる高速ロータとしては、回転用エアを浮上用としても使うコマ形動圧型が一般に普及している⁴⁾。この他に両用のエアを分離した円筒形静圧型もある⁵⁾。この静圧型はマジック角度軸安定度が良く、温度可変用のロータとして有効に利用されている。温度可変用の高速ロータの材質としては、アルリン、PMMAなどの高分子材料は使用できず、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、あるいは窒化硼素などの無機材料が有効である。

固体高分解能NMR観測が可能な核スピン $I=1/2$ の

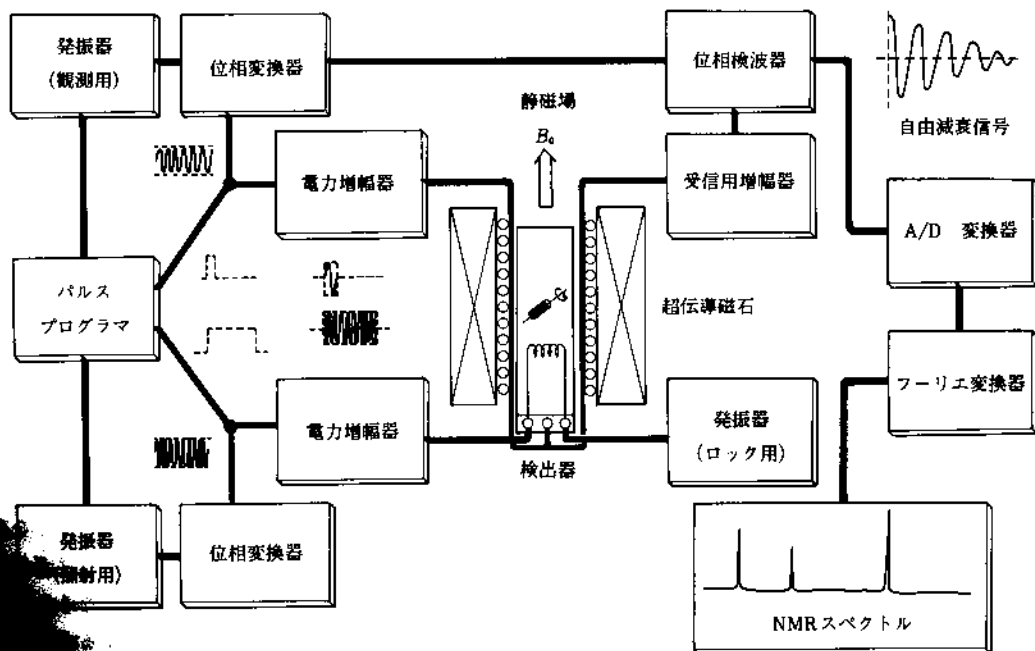


図5 超伝導FT-NMRスペクトロメータのブロックダイアグラム

核種, 基準磁場7.05テスラのときの共鳴周波数, 天然存在比, および感度について表1にまとめた。¹Hおよび¹⁹Fなどは, 双極子相互作用が強く, CP/MAS法とは異なる方法で測定する必要がある^{1)~7)}。また, ¹³C核の感度以下の核については一般に測定が困難である。したがって $I=1/2$ の核のうち, ¹³C, ²⁹Si, ³¹Pなどが固体高分解能NMR測定に最適な核種である。しかし, この他に $I>1/2$ の核種についても報告例がある。 $I>1/2$ の核のスペクトルは核四重極モーメントによるスペクトル幅への効果を考慮する必要がある。ここでは, $I>1/2$ 以上のNMR観測可能な主な核種を列記するにとどめる。

$$I=1: {}^1\text{H}$$

$$I=3/2: {}^7\text{Li}, {}^{11}\text{B}, {}^{23}\text{Na}, {}^{63}\text{Cu}, {}^{67}\text{Ga}, {}^{75}\text{As}, {}^{81}\text{Br}, {}^{87}\text{Rb}, {}^{133}\text{Tb}.$$

表1 NMRに観測可能な主な核の性質 ($I=1/2$)

核	共鳴周波数* (MHz)	天然存在比 (%)	感度**
¹ H	300.000	99.98	1.00
¹³ C	75.432	1.108	1.76×10^{-4}
¹⁵ N	30.398	0.37	3.85×10^{-6}
¹⁹ F	282.230	100	0.83
²⁹ Si	59.595	4.7	3.69×10^{-4}
³¹ P	121.442	100	6.63×10^{-2}
⁵⁷ Fe	9.693	2.19	7.38×10^{-7}
⁷⁷ Se	57.203	7.58	5.25×10^{-4}
⁸⁹ Y	14.697	100	1.18×10^{-4}
¹⁰⁹ Ag	13.956	48.18	4.86×10^{-4}
¹¹³ Cd	66.548	12.26	1.33×10^{-3}
¹¹⁹ Sn	111.817	8.58	4.44×10^{-3}
¹²⁵ Te	94.790	6.99	2.20×10^{-3}
¹²⁹ Xe	82.981	26.44	5.60×10^{-3}
¹⁷¹ Yb	64.497	14.31	7.81×10^{-4}
¹⁸³ W	12.483	14.4	1.03×10^{-3}
¹⁹⁵ Pt	64.497	33.8	3.36×10^{-3}
¹⁹⁹ Hg	53.481	16.84	9.54×10^{-4}
²⁰⁵ Tl	171.448	29.5	5.51×10^{-3}
²⁰⁷ Pb	62.765	22.6	2.07×10^{-3}

* 静磁場 $B_0=7.0463$ Tのときの共鳴周波数 ν

** 同一核数, 同一磁場での相対感度 $\times$ 天然存在比

$$I=5/2: {}^{27}\text{Al}, {}^{55}\text{Mn}, {}^{121}\text{Sb}, {}^{127}\text{I}, {}^{141}\text{Pr}, {}^{151}\text{Eu}, {}^{157}\text{Re}.$$

$$I=7/2: {}^{45}\text{Sc}, {}^{51}\text{V}, {}^{59}\text{Co}, {}^{165}\text{Ho}.$$

$$I=9/2: {}^{93}\text{Nb}, {}^{115}\text{In}, {}^{209}\text{Bi}.$$

CP/MASプローブヘッドの性能をグリシンの¹³C核測定を例にとって示す。

測定条件: $\pi/2$ パルス, 積算回数4回。

分解能: C=O炭素の線幅が80Hz以下。

感度: α 炭素のS/N比が60:1以上。

回転数: 4.5kHz以上。

2.3 測定上の注意点

固体高分解能NMRの測定においては, 下記に示すような注意を要する。

(i) デカップリング条件

¹Hデカップリングにおいては, プロトンの双極子幅 $\Delta\nu_H$ 以上の回転磁場 B_{1H} を与える必要がある。

$$\omega_{1H} = \gamma_H B_{1H} > 2\pi \Delta\nu_H \quad \cdots \cdots \cdots (15)$$

通常の固体試料では $\Delta\nu_H$ が40kHz程度であるが, 結晶性の試料では60kHz程度のももある。この場合はデカップリングに要するパルス幅 t_p も短くしなければならない。

$$t_p = \alpha / \omega_{1H} < \alpha / 2\pi \Delta\nu_H \quad \cdots \cdots \cdots (16)$$

ここで α はパルス角である。たとえば $\Delta\nu_H$ が60kHzの試料では, α が $\pi/2$ パルスの場合に t_p は4.2 μ s以下にしてはじめてデカップリングが有効になる。すなわち, 測定する試料に応じて, デカップリング条件を選ぶ必要がある。

(ii) 交差分極条件

交差分極法は一般に次の条件下で有用である。

$$T_{1C}, t_R > T_{1H} \geq T_{1OH} > t_{CP} > T_{CH} \quad \cdots \cdots \cdots (17)$$

T_{1C} : ¹³C核の縦緩和時間

T_{1H} : ¹H核の縦緩和時間

t_R : 待ち時間

t_{CP} : 交差分極時間 (接触時間)

T_{1OH} : 回転糸の¹H核の縦緩和時間

T_{CH} : ¹Hおよび¹³C核間の緩和時間

T_{1OH}/T_{CH} が大きいほどシグナル強度は高くなる。分子運動の大きい試料では T_{CH} が長く, t_{CP} も長くしなければならないためCP法は有効でなくなる。また, T_{1H} の長い結晶性の試料では t_R を長くする必要がある。一方, 誘電率の高い試料では高周波加熱があるのでデカップリング時間をできるだけ短くしなければいけな

い。このように試料によってCP法に有効な t_{cp} および t_R を設定することが重要である。またCP法による定量性を考える場合、 $T_{1\rho H}/T_{CH}$ が最大となる t_{cp} は個々のシグナルで異なっていることにも注意を払わなければならない。

(iii) マジック角度回転条件

MAS法におけるマジック角度の調整を怠るとスペクトルの線幅を広げることになる。マジック角 β からのずれ $\Delta\theta$ は線幅の広がり $\Delta\delta$ を大きくする。

$$\Delta\delta > \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta \pm \Delta\theta) - 1) \Delta\sigma \quad \cdots \cdots (18)$$

$\Delta\sigma$ は化学シフトの異方性の大きさであり、個々の核によって異なる。たとえば芳香族炭素では180ppmにも及ぶので注意を要する。試料を高速回転させると、化学シフトの異方性は平均化されるが、その回転数が異方性の大きさより小さい場合には、平均化学シフトの中心から試料の回転数 $\Delta\nu$ だけ離れた場所にピークが残る。これをスピニングサイドバンド(SSB)という。シグナル中心からのSSBの化学シフト $\Delta\delta_{SSB}$ は、共鳴周波数 ν としたとき次の様になる。

$$\Delta\delta > \Delta\delta_{SSB} = \Delta\nu/\nu \quad \cdots \cdots (19)$$

高磁場での測定では共鳴周波数は大きくなるので、試料の回転数も大きくする必要がある。しかし、回転数には限度があるため、SSBは避け難く、スペクトルの解析を複雑にする。最近では、SSBのないスペクトルの測定法も検討されてきているが感度が低下するので注意する必要がある⁹⁾。

(iv) 測定法の選択

有機化合物や高分子などでは、CP法あるいはCP/MAS法は有用であり、分子構造に関する情報が得られる。しかし、コンホメーションの異なる分子構造がスペクトルの線幅の広がりとして表れることに注意しなければならない。ゴム、液晶、生体膜などの分子運動が比較的大きい試料は、CP法よりDD法が有効である。また線幅を小さくするためにMAS法を組み合わせる方法もよい。試料中に結晶性部分と非晶性部分がある場合には、これらの方法を使いわけなければならない。無機物では 1H による相互作用がほとんど無いため、MAS法だけによる測定が可能になる。また、独立した核種の測定においては核四重極相互作用もNMRスペクトルに大きく影響するが、CP法は有効ではない。

すなわち、測定核種や測定しようとする固体試料の状態によって適当な測定法を選択する必要がある。

3. 固体高分解能NMRの応用

3.1 有機化学への応用

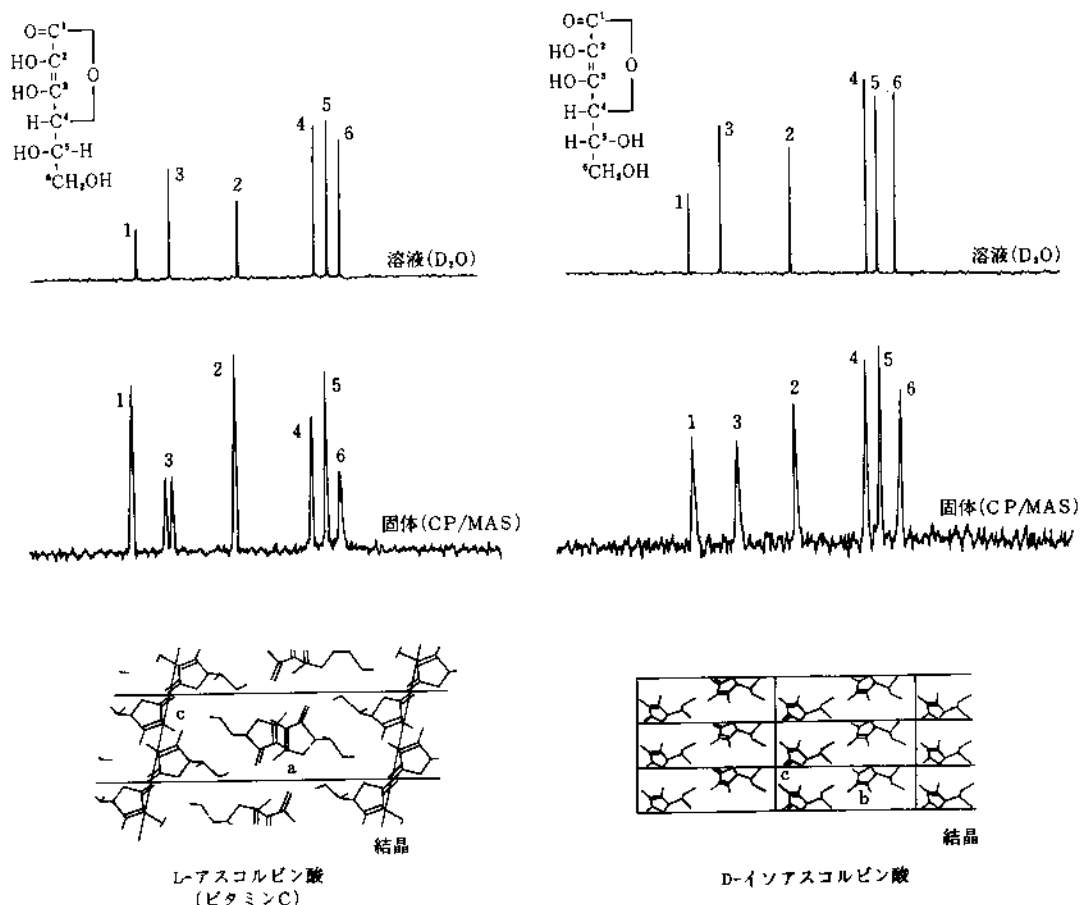
(i) 光学活性体

光学活性体の結晶構造を固体高分解能NMRスペクトルから識別することが可能になってきた。たとえばアスコルビン酸にはLとDの二つの光学活性体がありL-アスコルビン酸はビタミンCとして知られている。この重水溶液中での ^{13}C -NMRスペクトルでは、化学的に非等価な炭素6本の共鳴線が現れることが図6からわかる⁹⁾。これに対し、結晶状態の ^{13}C -CP/MAS-NMRスペクトルには、3、4、および6位の炭素に相当する吸収線が明らかにそれぞれ2本に分裂している。一方、D-イソアスコルビン酸には、結晶状態でL-アスコルビン酸に認められたような分裂は観察できない。これは、結晶学上、L-アスコルビン酸は単位格子中に4分子存在し、それぞれ2組の分子が非等価であるのに対し、D-イソアスコルビン酸では、単位格子中に等価な2分子が存在する構造であることに対応している。L-アスコルビン酸は抗壞血症作用をもつがD体にはその効力がない。このような不斉炭素原子を有する光学活性体は、その結晶の固体分解能NMRスペクトルを測定することにより明確に区別することができる。

(ii) 立体構造

液体のNMRでは、コンホメーション(立体配座)の変換が容易なため、単一の化学シフト値を与える場合が多い。これに対し、固体のNMRでは、コンホメーションの相違が化学シフト値の相違として現れる。たとえば9,10-ジヒドロアントラセンのメチル誘導体において、9位あるいは10位に置換されたメチル基は擬アキシャルあるいは擬エクアトリアルコンホメーションをとる¹⁰⁾。種々のメチル誘導体のコンホメーションがその固体高分解能NMRスペクトルの化学シフト値からわかる。特に9,10-シスジメチルジヒドロアントラセンは、液体中ではボート型(擬アキシャル $\leftrightarrow$ 擬エクアトリアル)変換をしているが、固体状になると擬アキシャルのコンホメーションをとることがそのNMRスペクトルから観察された。

その他NMRによる立体構造解析として、シス-テトラヒドロナフトキノンの誘導体のコンホメーション変化

図6 アスコルビン酸のNMRスペクトルおよび結晶構造⁹⁾

によるエナンチオマ（左右像）の生成¹¹⁾，あるいは，セミブルバン¹²⁾，およびノルボニルカチオン¹³⁾の立体構造変換を化学的速度過程から研究した例なども報告されている。

(iii) 異性体

ベンズアルデヒド誘導体は環鎖平衡（環鎖トートメリ）を示すことが知られている¹⁴⁾。2-[2-(メチルアミノ)エチル]-3-ニトロベンズアルドキシム(A)は，その環状異性体である1-ヒドロキシアミノ-2-メチル-5-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン(B)と図7に示すような平衡状態を溶液中でとっている。しかし結晶にしてこの¹³C-CP/MAS-NMRスペクトルを測定した結果，結晶状態では鎖状構造(A)をとる

ことがわかった。このような固体の互変異性体の変換は液体のそれに比べ遅いため，温度を変えて測定したCP/MAS-NMRスペクトルから解析することもできる。たとえば，ナフタザリンの場合，+25℃では互変異性体変換は速く3本のピークしか観察されないが，-160℃では5本のピークに分離する¹⁵⁾。この分離の間隔($\Delta\nu$)は，ケト型 $\leftrightarrow$ エノール型炭素間で500Hz，芳香族炭素間では150Hzである。このことから互変異性体の変換時間($1/\pi\Delta\nu$)は，+25℃で0.6ms以下であり，寿命は-160℃で2ms以上と考えられた。また，トロポリンの場合には，互変異性体の変換速度の温度変化から活性化エネルギーを求めている¹⁶⁾。その結果，26kcal/molの高いエネルギー障壁があるにもかかわらず

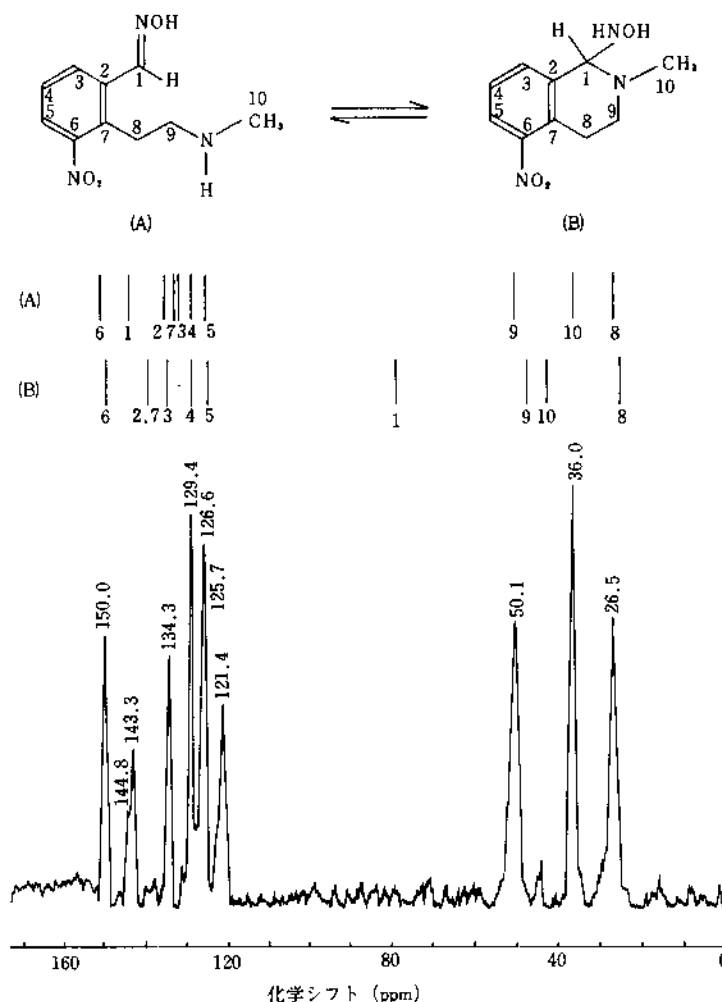


図7 ベンズアルデヒド誘導体の環鎖平衡とその結晶の¹³C-CP/MAS-NMRスペクトル¹⁶⁾

互変異性体の変換が起こることがわかった。このことは、その結晶構造が2量体を形成していることと関連があることが示唆された。

(四) 分子錯体

電子供与体と電子受容体との間に形成された電荷移動錯体あるいは包接化合物などは、固体状態で観察することがある。たとえば、ヘキサメチルベンゼンとテトラシアノエチレン (TCNE) との錯体¹⁷⁾およびこれらの混合物の固体高分解能NMRによる比較した研究例がある¹⁷⁾。HMBのメチル基の¹³C-CP/MAS-NMRのピーク位置はいずれの場合も変化

しない。これに対し、HMBのベンゼン環の炭素ピークの位置は、134ppmから錯体を混合するにつれて低磁場にシフトし、分子錯体のそれは136ppmに現れる。これは、錯体におけるHMBからTCNEへの電子の移動の結果と考えられる。このHMBのベンゼン環炭素の低磁場シフトは、TCNEの他に、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (DDQ)、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) などでも観察できたが電子親和性の低いテトラシアノベンゼン (TCNB) との錯体では相対的に小さいことがわかった。

配位子の異なる銅-チオシアン酸塩錯体の結合様式

も固体高分解能NMRから観察することができる¹⁹⁾。チオシアン酸塩の¹³C核をエンリッチした錯体を測定した結果、Cu(SCN)(CH₃PPh₃)₂では、Cu-SCN及びCu-NCSの両方がそれぞれ127ppmおよび136ppmに観察された。これに対し、Cu(NCS)(PhP(CH₂CH₃PPh₃)₂)₂では、Cu-NCSによるシグナルが強いことがわかった。配位子の相違により、チオシアン酸塩の結合様式が異なることが確認された。

(V) 化学反応種

低温で光化学反応により生成した化学種を固体状態でNMRスペクトルから観察することができる。たとえば、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)中の1-ジアゾ-2-プロパノンをガラス転移温度以下(-196℃)にした後、光を照射するとメチルケテンが生成する。光照射前後のCP/MAS-NMRスペクトルからその反応種を考察している¹⁹⁾。光照射前では、ジアゾケテンのカルボニル炭素によるピークが193ppmに現れているが、メチルおよびジアゾ炭素によるピーク(54, 26ppm)は、2-MTHFのピークにかくれている。光照射後、カルボニル炭素、メチン炭素、およびメチル炭素のピークが201ppm, 12ppm, および4ppmにそれぞれ現れる。このような固体状態における光化学反応生成種は、CP/MAS-NMRスペクトルから容易に確認することができる。

3.2 高分子化学への応用

(i) 分子運動

ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートおよびポリスチレンなどのガラス状ポリマの分子運動を固体高分解能NMRで解析することができる。ポリマ主鎖のそれぞれの炭素原子の緩和時間を求めることができるため、これまでのH広幅NMRやスピンエコー法による系全体の緩和時間の測定に比べより詳細な分子運動に関する情報が得られる。この緩和過程による分子情報をポリマの物性と関係づける試みがなされている。図8に示すように緩和時間の比 T_{CH}^*/T_{LO} はポリマの耐衝撃強度を反映するパラメータとなっている。 T_{CH}^* は低周波運動成分が少ないと長くなる。一方、 T_{LO} はスピンロッキング周波数付近(10~50kHz)の運動成分が多いと短くなる。パルス状衝撃波は、その逆数にあたる振動数で試料中に伝わり T_{CH}^* が長く T_{LO} の短い試料には吸収される。つまり T_{CH}^*/T_{LO} の値が大きい試料の耐衝撃性は強いことが予測された²⁰⁾。

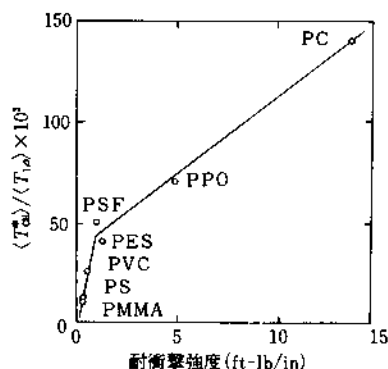


図8 ガラス状ポリマの¹³C-NMR緩和時間の比と耐衝撃強度²⁰⁾

$$\left(\frac{T_{CH}^*}{T_{LO}} \right) = \frac{\langle T_{CH}^* \rangle}{n}$$

(n : ¹H-¹H双極子相互作用補正)
PVC, PSは2その他は1)

PC: ポリカーボネート
PPO: ポリフェニレンオキサイド
PSF: ポリスルホン
PES: ポリエーテルスルホン
PVC: ポリビニルクロライド
PS: ポリスチレン
PMMA: ポリメチルメタクリレート

(ii) 樹脂

フェノール-ホルムアルデヒド樹脂などの熱硬化性樹脂は、加熱処理により架橋化し不溶性ポリマになる。酸性触媒下で架橋化したノボラック樹脂および塩基性触媒下で架橋化したレゾール樹脂の固体高分解能NMRスペクトルを図9に示した。152ppmのシグナルは水酸基に隣接するフェノール環炭素であり160ppmの肩ピークはAr-O-CH₂-Ar (Ar: フェノール環)の酸素に隣接するフェノール環炭素に帰属される。ノボラック樹脂では熱架橋しても酸素原子による芳香族環の架橋化はみられない。130ppmにオルト・パラ置換されたフェノール炭素原子による共鳴線が観察できる。また68~73ppmのシグナルはCH₂OCH₂又は、ArOCH₂Arのメチレン炭素に帰属される。40~30ppmには、オルト・パラ位のメチレン架橋炭素によるシグナルが現れている。ここでレゾール樹脂では合成条件の相異により、架橋構造が異なることがわかる。これらの結果から複雑な反応機構が考察されている²¹⁾。

この他にポリイミド²²⁾、ポリエステル²³⁾、ポリフラン²⁴⁾などの架橋構造についての考察が固体高分解能

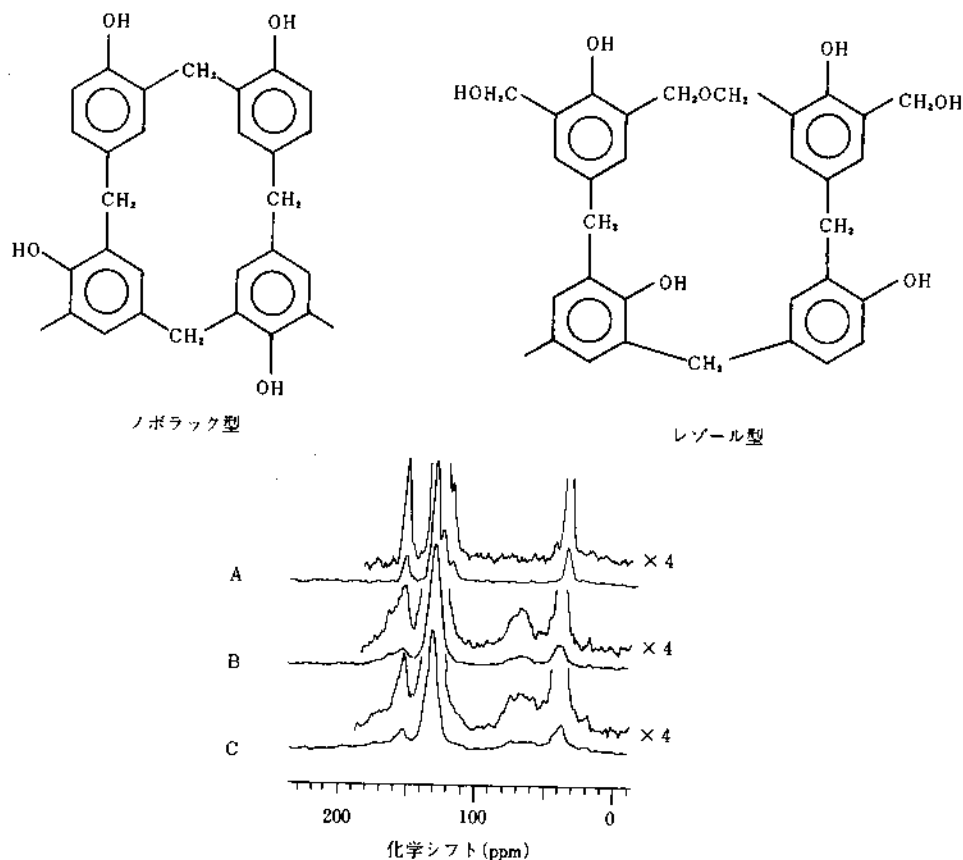


図9 フェノール-ホルムアルデヒド樹脂の固体高分解能 ^{13}C -NMRスペクトル¹¹⁾

A: ノボラック型
 B: レゾール型, HCHO/PhOH 1.9, NaOH/Ph 0.15
 C: レゾール型, HCHO/PhOH 2.5, NaOH/Ph 0.25

NMRの解析から行われている。

(Ⅲ) 高分子鎖構造

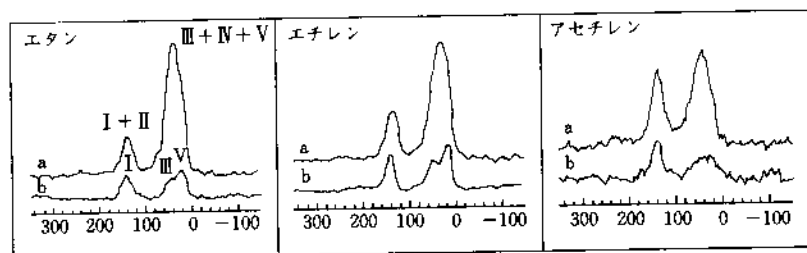
ポリプロピレンの高分子鎖構造を固体高分解能NMRから考察することができる。イソタクチックポリプロピレンの ^{13}C -NMRスペクトルでは(トランス-ゴース-ゴース)₂の高分子鎖立体配座により、メチン、メチレン、メタンはそれぞれ1種類しかない。これに対し、ジタクチックポリプロピレンでは、(トランス-ゴース-ゴース)₂の高分子鎖立体配座により、メチン、メチレン、メタンはそれぞれ2種類のピークが存在することから、この高分子鎖構造が推定された¹⁰⁾。

また、ポリエチレン²⁰⁾、ポリアルキレンフエレン²¹⁾、ポリメタクリル酸メチル²²⁾、ブタ

ジエンポリプロピレン²³⁾などの分子鎖構造の研究がある。

(Ⅳ) 不溶性重合物

通常の酸あるいは塩基触媒を用いたポリマの作製法に対し、光やプラズマなどにより分子結合を励起させ、ポリマを作製することもしばしば行われている。気体状分子からプラズマ反応により生成した重合物は、高度の架橋構造を有するため、一般の有機溶媒に溶けないものが多い。そこでこのような不溶性のプラズマ重合物の炭素骨格の化学組成の解析にも固体高分解能NMRは有用になってきている。たとえば図10にエタン、エチレン、アセチレンのプラズマ重合物の ^{13}C -NMRスペクトルを示した。これらの重合物は、CP/



原料ガス	ピーク				
	I	II	III	IV	V
	$=C<$	$=CH+=CH_2$	$>C<$	$\geq CH+>CH_2$	$-CH_3$
エタン	9	10	17	47	17
エチレン	12	12	12	43	21
アセチレン	17	21	16	40	6

図10 炭化水素化合物からのプラズマ重合物の固体高分解能¹³C-NMR スペクトルおよびその相対面積
(a: CP/MAS法, b: CPDD/MAS法)

MAS法(a)とCPDD-MAS法(b)により測定を行っている。CPDD法とはCP法において交差分極とシグナル積算との間に30~70μsほどの遅延時間を挿入する方法である。この方法ではメチル基以外のプロトン化炭素の磁化を抑制することができる。CP法およびCPDD法による測定結果を総合すると、図中に示す5種類の炭素原子の帰属が可能になる。これらの炭素原子の割合は、そのピーク強度から求められる。その結果、不飽和結合(I+II)はエタンで19%、エチレンで24%、アセチレンで38%あり、また飽和結合のうち、プロトン化炭素原子(IV)が多く生成していることも明らかになった。このような重合物の化学組成の解析はプラズマ反応機構の解明に有効に役立っている³⁰⁾。

一方、¹³C核で特定の部位をラベルした試料を作製しその¹³C-NMRスペクトルの変化から重合物の構造や反応性についても調べられている。たとえばトルエンのプラズマ重合物の¹³C-NMRスペクトルは¹³Cラベルした部位のメチルおよび不飽和炭素の強度が増加する³¹⁾。この増加量と¹³C同位体添加量から、どの化学種がプラズマ中で反応しどの化学種に変化したのかを考察することができる。またGC-MSスペクトルの

結果とNMRスペクトルの結果とを総合して、トルエンのプラズマ重合物の化学構造に関する知見も得られている³²⁾。

(V) 薄膜

プラズマ重合膜は薄膜として形成される。この膜の表面構造と内部構造とでその化学構造について考察することは、膜の機能を知る上でも重要である。たとえばヘキサメチルジシロキサン(ヘキサメチルジシロキサン)のプラズマ重合膜は、絶縁膜の他に気体分離膜などとして有用である³³⁾。この膜は不溶性であるため固体高分解能NMRを測定する必要がある。膜の骨格構造はケイ素原子からなっているため、¹³C以外に²⁹Si核のNMRスペクトルを測定することは有用である。図11にその²⁹Si-CP/MAS-NMRスペクトルを示した³⁴⁾。ケイ素原子と酸素原子の結合状態の相違により化学シフト値が異なっていることがわかる。膜全体の化学組成についてはNMRの解析が必要であり、膜表面の化学結合状態についてはXPSからの情報が有効である。この他に元素分析およびIRからの分子情報を総合すると、図11中に示したようにヘキサメチルジシロキサンのプラズマ重合膜の表面と内部で化学構造が異なることが示唆された。薄膜の機能を解明する上で、膜の化学構造の解析は不

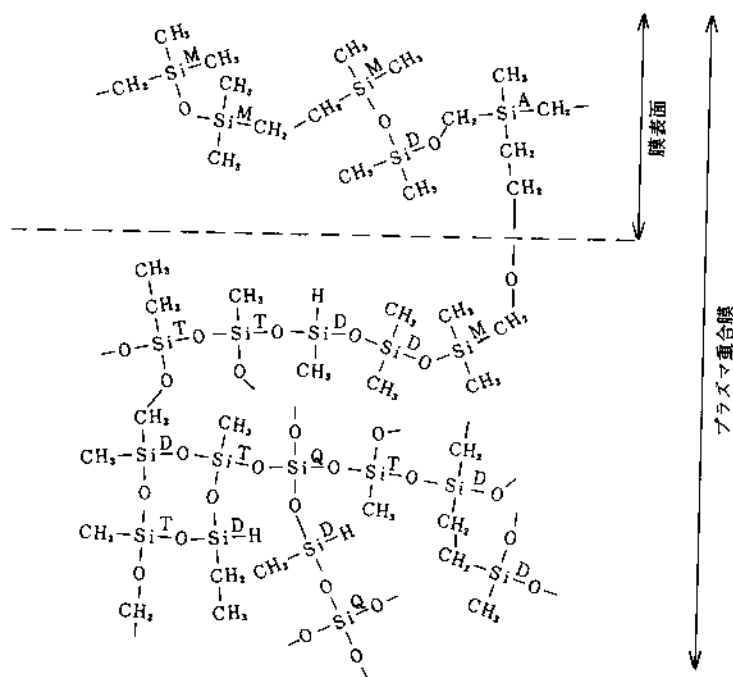
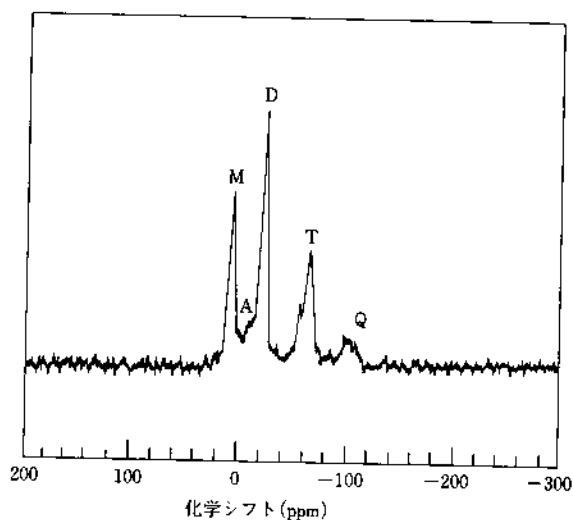


図11 ヘキサメチルジシロキサンからのプラズマ重合膜の
 ^{29}Si -CP/MAS-NMR スペクトルおよびその薄膜構造モデル³⁴⁾

可欠であると思われる。今後、膜の機能と構造との相互関係の理解が、固体高分解能NMRにより一層深まるものと思われる。

5.4.4) 導電性高分子

機能性材料の一例として導電性高分子が挙げられる。導電性は分子の化学構造と密接な関係があり、固体状態でその関係を把握する必要がある。導電性高分子として知られるポリアセチレンはシス型とトランス型で

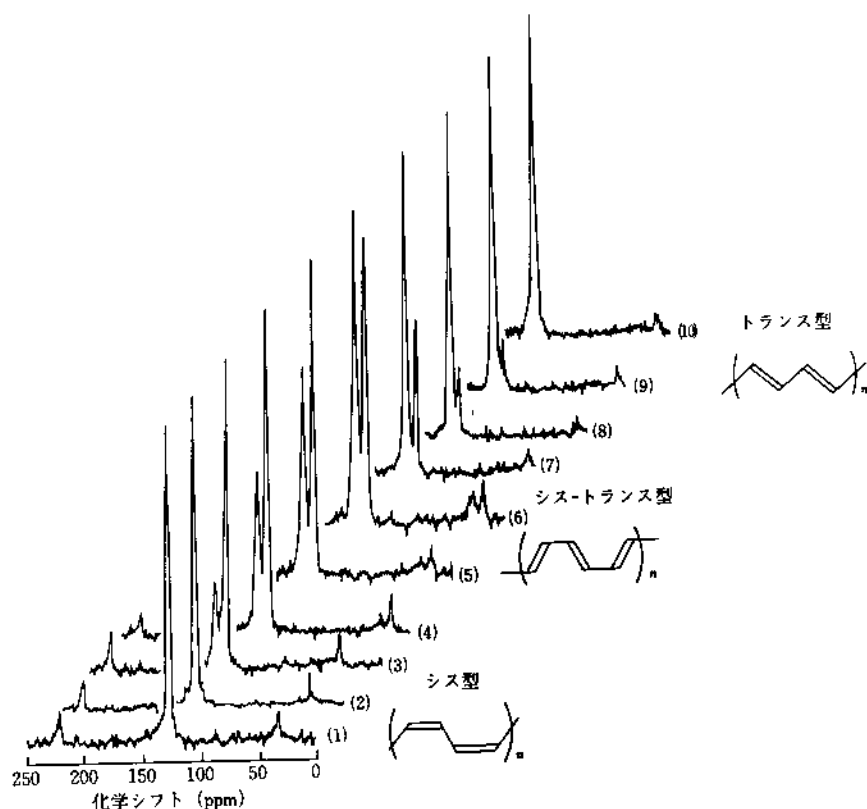


図12 ポリアセチレンの ^{13}C -CP/MAS-NMRスペクトル³⁵⁾

電導度は大きく異なる。図12からわかるように、シスおよびトランス型の共鳴線は約10ppmずれており、シス-トランス含有量を ^{13}C -CP/MAS-NMRスペクトルから求めることが可能である³⁵⁾。さらにドーパントを入れたポリアセチレンについても測定が行われている。電子アクセプタである AsF_5 をドーブした場合、150ppmぐらい幅がひろがったスペクトルになり、その重心位置はドーブしないアセチレンに比べて低磁場シフトする。一方、電子ドナーである K をドーブした場合は、逆に高磁場シフトすることが見出されている³⁶⁾。

ポリアセチレンの他に、ポリパラフェニレン³⁷⁾、ポリピロール³⁸⁾、およびポリチエニレン³⁹⁾などの導電性高分子の固体高分解能NMRによる解析が行われている。

3.3 生物化学への応用

(i) セルロース

セルロースあるいはパルプについての固体高分解能NMRの研究例が報告されている^{40)~44)}。木綿および再生セルロース繊維の ^{13}C -CP/DD/MAS-NMRスペクトルを図13に示した⁴⁰⁾。木綿C-4炭素の高磁場側のブロードなピークおよびC-6炭素の高磁場側のショルダーピークは、コンホメーションの異なる2成分が存在することを示唆している。低磁場成分と高磁場成分の積分率とX線法による結晶化度との間には良い対応関係がある。低磁場成分は結晶成分、高磁場成分は非晶成分と考えられた。また、再生セルロースのC-1炭素にも高磁場側のブロードな成分が観察でき、非晶成分が存在することがわかる。

(ii) ポリペプチド

ポリペプチドの主鎖のコンホメーションを固体状態で検討することができる^{45)~46)}。家蚕まゆとその結晶部の ^{13}C -CP/MAS-NMRスペクトルを測定した例がある⁴⁵⁾。モデル化合物のNMRスペクトルとの比較

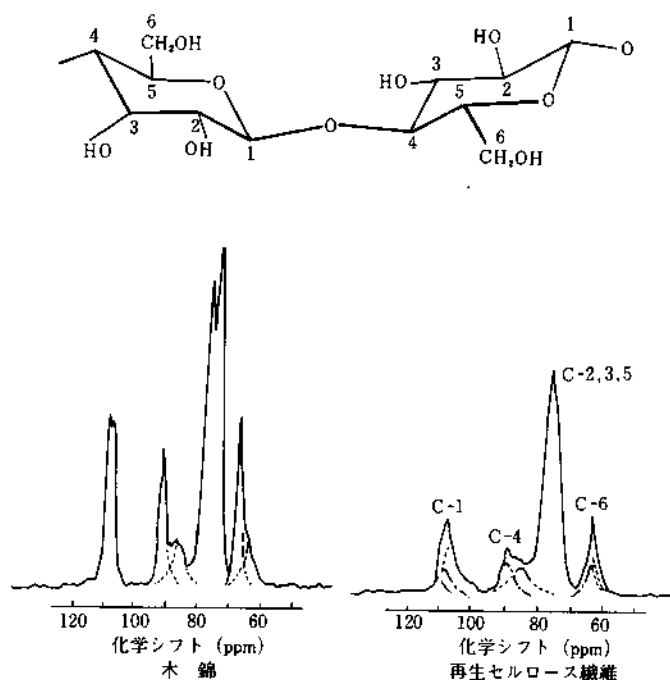


図13 木綿および再生セルロース繊維の ^{13}C -CP/DD/MAS-NMRスペクトル⁴⁹⁾

から、まゆのNMRスペクトルには、アラニン、グリシンおよびセリンがほぼ2:3:1の割合でピークが現れ、その他のアミノ酸残基はほとんどないことがわかった。また、アラニン、グリシン、およびセリンの ^{13}C ピーク位置はいずれも β シートをとることが明らかになった。この事は α -ヘリックスのような β シート以外の構造では、5 ppm程度化学シフトが変化するのを容易に識別することができる。

6. DNA 遺伝子

DNAの構造については、その固体高分解能二次元NMRスペクトルから知見を得ることが可能である^{47)~49)}。

図14にはDNAの固体二次元NMRを示した。相対湿度の高いDNAについては、とくに ^{15}N - ^1H 双極子結合の固体二次元NMRスペクトル(C)を測定の対象とした。このスペクトルを見ると、窒素原子は、アデニン(Adenine)とグアニン(Guanine)の窒素原子(−NH₂: 40~90 ppm, −NH: 100~150 ppm)と隣接プロトンをもつアデニン(A)とシトシン(C)との二組の塩基対(A (アデニン), C (シトシン), T (チミン), G (グアニン)の窒素原子の結合状態を

このような固体二次元NMRスペクトルから観察できるようになった。

この他に ^{15}N および ^{13}C -CP/MAS-NMRを用いて、リグニンのバクテリア分解生成物やダイズ葉のタンパク質の窒素代謝を研究した例も知られている⁵⁰⁾。

また、光合成バクテリオクロフィル・タンパク質の動的構造について調べた例も報告されている⁵¹⁾。

なお、固体高分解能NMRの生物化学への応用としては、CP/MAS法とは異なるが、選択照射線検出法による化学シフト像を得る試みがなされている⁵²⁾。この方法は、将来、生物だけでなく不均一系の固体物性研究に利用されると思われる、CP/MAS法とは別の範囲に入る固体高分解能NMRスペクトルの測定法として注目できる。

3.4 無機化学への応用

(i) 触媒

ゼオライトのようなアルミノケイ酸塩は、触媒作用あるいは吸着作用など機能性無機材料として知られている。アルミノケイ酸塩の骨格構造の解析は、触媒活性を把握する上で重要である。SiとAlの配列状態の

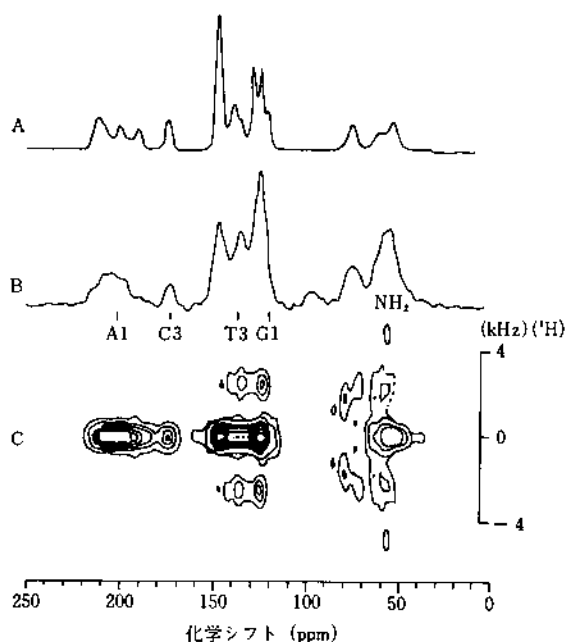


図14 ^{15}N でラベルしたDNAの固体二次元 ^{15}N -CP/MAS-NMRスペクトル⁽⁴⁷⁾
(A: 相対湿度高い, B: 相対湿度低い, C: Aについて ^{15}N - ^1H -二次元NMR)

相違は、 ^{29}Si -NMR 化学シフトの違いとして表される⁽⁵³⁾。天然および合成ゼオライトの固体高分解能 ^{29}Si -NMR スペクトルを図15に示した⁽⁵⁴⁾。天然ゼオライトの場合、化学シフト値からトムソナイトはSiの周りにAlが四つ配位した構造を取り、一方ナトロライトはSiの周りにAlが三つ配位した構造と二つ配位したものがあることがわかる。これに対して合成ゼオライトでは、種々の結合状態が観察でき、そのピーク強度比からSi/Al比を求めることができる。この他ケイ酸塩の化学構造を調べた研究例も報告されている^{(55)~(59)}。

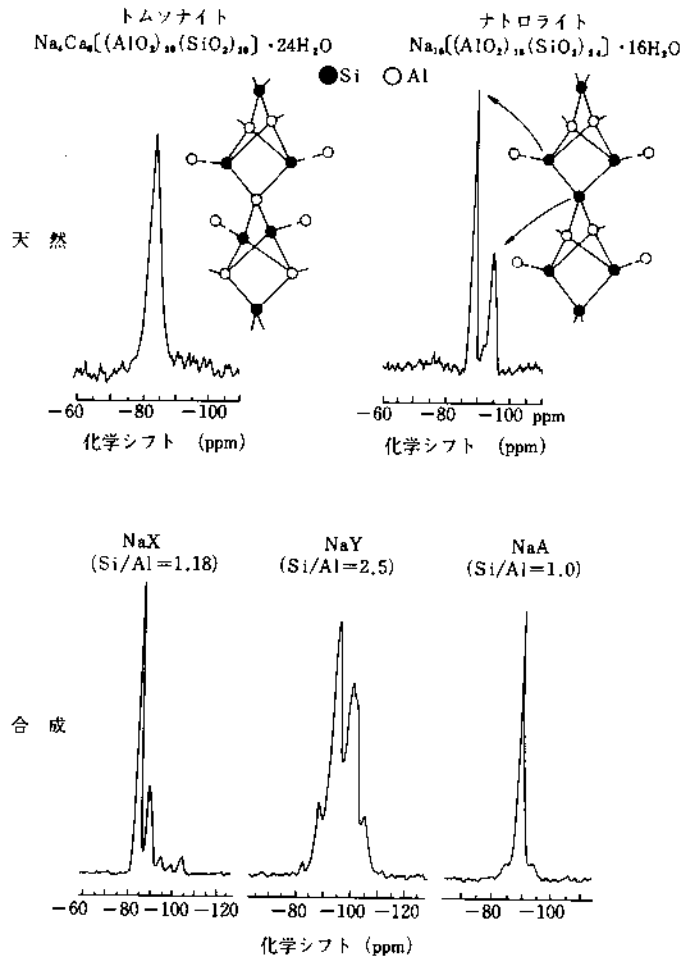
一方、Al核の配位状態を ^{27}Al -NMRで観測することができる。 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を基準にして0 ppmには解離型正八面体のAlが、50~65 ppmには正四面体のAlがまた100 ppmには $\text{Na}(\text{AlCl}_4)$ のような解離型正四面

体が現れる。たとえば合成ゼオライトNa-Yの ^{27}Al -NMRを測定すると、ゼオライトの骨格には $\text{Al}(4\text{Si})$ タイプのAlしか存在しないので、通常1本の ^{27}Al のNMRシグナルが観察できる⁽⁶⁰⁾。しかし、これを SiCl_4 で処理すると、解離型正八面体のAlピークが現れる。これをさらに水で洗浄すると再び正四面体構造にもどるが解離型正八面体構造も少し残ることがわかる。このように、 ^{29}Si あるいは ^{27}Al -NMRスペクトルからゼオライトの分子構造の情報を得ることができる。

この他、結晶性リン酸ジルコニウムの構造を ^{31}P -NMRで調べ、その表面性質の関係を検討した例も発表され今後固体触媒への適用が期待される⁽⁶¹⁾。

(ii) 表面吸着種

固体表面に吸着した化合物についての知見を得るこ

図15 天然および合成ゼオライトの固体高分解能 ^{29}Si -NMRスペクトル⁴¹⁾

とも固体高分解能NMRにより可能になってきた。

たとえば、ゼオライトに吸着したオリゴマの ^{13}C -NMRを測定すると吸着種の構造およびその反応機構について考察することができる。H-ZSM-5型ゼオライトはオレフィン重合活性を示す。27℃でゼオライト表面に吸着した化合物の ^{13}C -NMRスペクトルにはメチレン炭素が強く現れる⁴²⁾。この主生成物は直鎖状炭化水素と考えられる。一方、100℃の場合には、メチン炭素によるシグナルが低磁場に現れ、側鎖状炭化水素が存在すると考えられた。

シリカゲルの表面を有機ケイ素化合物によって修飾

した構造についての研究も行われている。たとえば、ジメチルオクタデシルクロロシランを表面修飾したシリカゲルの ^{13}C -CP/MAS-NMRの観測がある⁴³⁾。表面のSi原子から遠い炭素原子ほどその緩和時間 T_{CH} は長く、分子運動が速いことを確認した。ただし8~9個以上離れた炭素原子の T_{CH} はほぼ一定になり分子運動はそれ以上速くならないことがわかった。

一方、図16には、シリカゲルに $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ を反応させた ^{29}Si -CP/MAS-NMRスペクトルを示した⁴⁴⁾。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}(\text{O}-)$ (g: 9.4 ppm), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})(\text{O}-)$ (f: -4.1 ppm), および $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ (e:

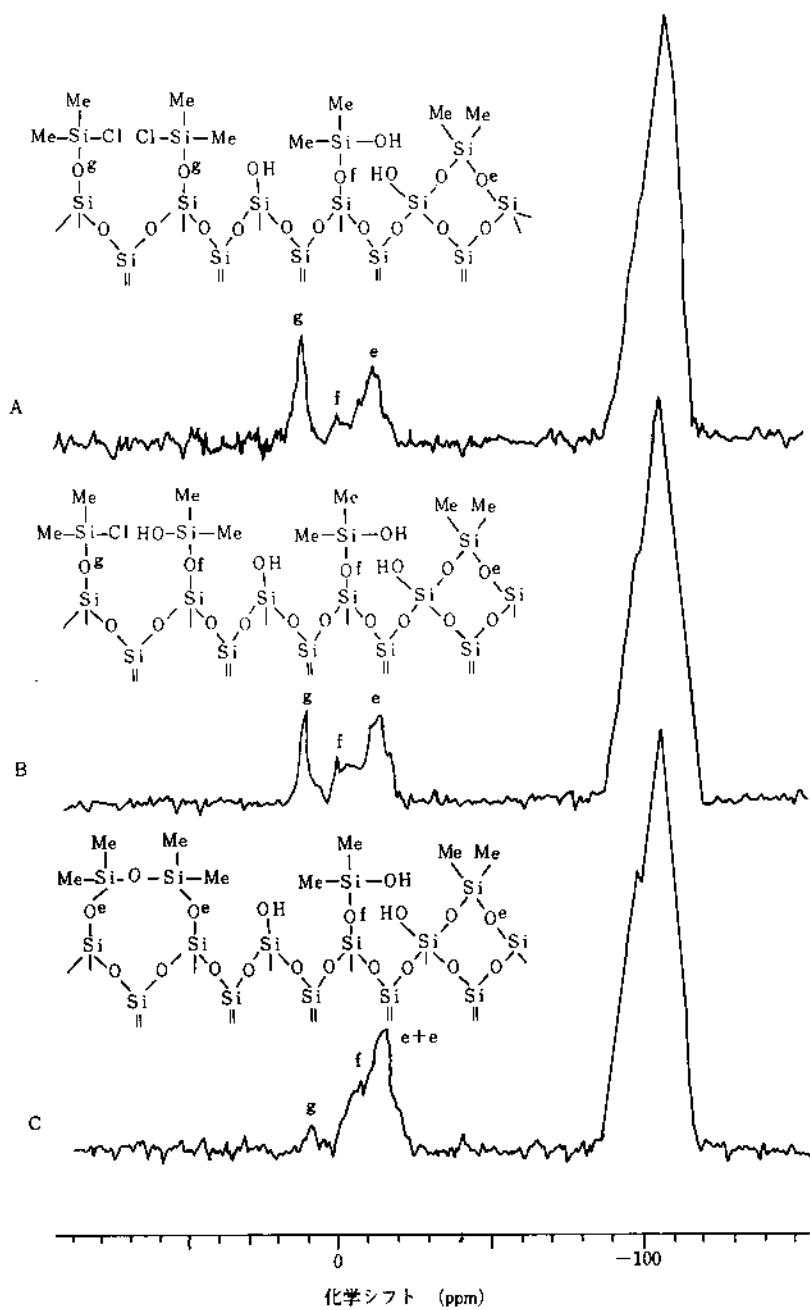


図16 シリカゲル表面と反応したジメチルジクロロシランの

^{29}Si -CP/MAS-NMR スペクトル⁴³⁾

[A: 反応直後
B: 空气中12時間放置後
C: 空气中24時間放置後]

-14.2ppm)に帰属されるシグナルが現れている。これを空气中12時間さらすとスペクトルは変化し、gのピークが減少し、fに変化する。さらに空气中に放置すると、eのピークが増加する。これは、表面が空气中的 H_2O と反応し、縮合反応が起きるためと考えられる。

この他、ポリマに固定化されたリン化合物錯体について ^{31}P -NMRで研究した例も知られている^{64)~65)}。

(Ⅳ) 鉱物

鉱物、石炭、あるいは土壌などの分析は、固体状態で行われることが望ましい。石炭の品質は、芳香族炭素の割合と関係し、その割合が多いほど良好である。石炭のNMRスペクトルでは、芳香族炭素部分（低磁

場側）と脂肪族炭素部分（高磁場側）との二つの部分に分離できる⁶⁶⁾。しかしこれを還元すると、芳香族炭素割合の多い石炭に変化する。この変化を固体高分解能NMRスペクトルから観察することができる。

土壌の性質を決める土壌中の有機物は、農業あるいは環境管理の上からも重要な成分である。これまでは土壌を化学処理し、その抽出物あるいは沈殿物などを分析してきた。しかし土壌はあるがままの状態で測定することが本来であり、これにCP/MAS法が応用されるようになった。たとえば、ニュージーランドの土壌の ^{13}C -NMRスペクトルを測定した結果、アルキル（10~50ppm）、酸素隣接アルキル（50~100ppm）、アセチル（100~110ppm）、アルケンと芳香族（130~150

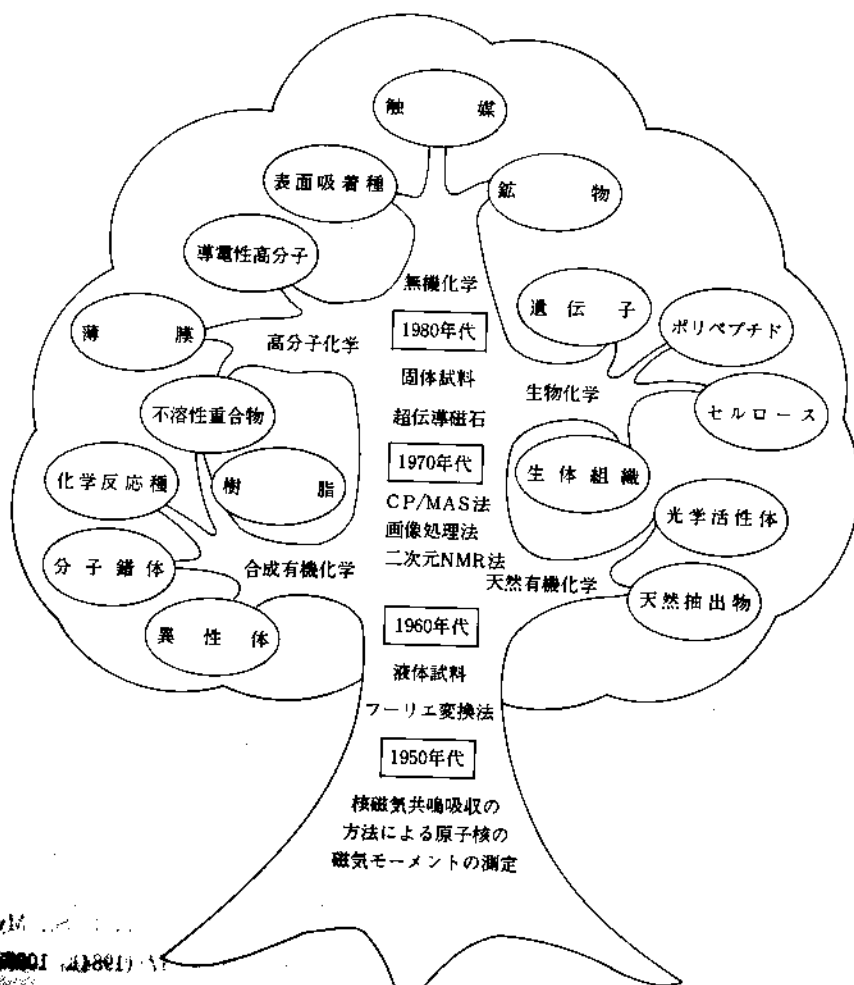


図17-4 固体高分解能NMRに関連する研究樹木図

ppm), およびカルボニル基 (170~200ppm) が存在することがわかった⁶⁷⁾。植物の種類により分解生成した土壌中の有機物成分が異なるため、土壌中の有機物成分の割合を固体高分解能NMR スペクトルから調べることによって土壌の生成過程、品質の把握が可能になる。

4. おわりに

これまで述べたように、NMR 装置の著しい進歩とともにその応用分野は今日多岐にわたっている。したがって、ここで紹介できなかった研究例は他の数多くの総説を御参照いただきたい^{68)~69)}。現在、固体高分解能NMR に関連する研究例をいくつか系統的に並べてみると図17に示すような研究樹木図となる。有機化学から高分子化学、生物化学そして無機化学へと応用分野が拡がり、種々の成果が実ってきている。しかしこれらの研究分野は、互いに連がりがあるため明確に区分できるものではなく、さらにまたNMRの化学への応用というよりもむしろNMRの科学(サイエンス)への応用とした方が正確な表現なのかもしれない。いずれにしても、今後、構造と物性の相互関係をNMRから解析し分子設計へ結びつけていくような新しい研究の枝葉がさらに芽ばえてくるものと思われる。

参 考 文 献

- Hartmann, S. R., Hahn, E. L., *Phys. Rev.*, **128** (1962), 2042
- Pines, A., Gibby, M. G., Waugh, J. S., *J. Chem. Phys.*, **59** (1973), 569
- Andrew, E. R., *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.*, **8** (1971), 1
- Andrew, E. R., Farnell, L. F., Firth, M., Gledhill, T. D., *J. Magn. Res.*, **1** (1969), 27
- Lowe I. J., *Phys. Rev. Letter*, **2** (1959), 285
- Waugh, J. S., Huber, L. M., Haeberlen, U., *Phy. Rev. Letter*, **20** (1968), 180
- Scheler, G., Haubenreisser, U., Rosenberger, H., *J. Magn. Res.*, **44** (1981), 134
- Dixon, W. T., Schaefer, J., Sefcik, M. D., Stejskal, E. O., McKay, R. A., *J. Magn. Res.*, **45** (1981), 173
- 藤戸輝昭, 今成司, 今城文雄, 寺尾武彦, 第19回NMR討論会講演要旨集, (1980), 27
- Dalling, D. K., Zilm, K. W., Grant, D. M., Heeschen, W. A., Horton, W. J., Pugmire, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981), 4817
- McDowell, C. A., Naito, A., Scheffer, J. R., Wong, Y-F., *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981), 4779
- Miller R. D., Yannoni, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980), 7397
- Yannoni, C. S., Macho, V., Myhre P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982), 3780
- Kessler, H., Oschkinat, H., Zimmermann, G., Möhrle, H., Biegholdt, M., Arz, W., Förster, H., *Chem. Ber.*, **117** (1984), 702
- Shian, W. I., Duesler, E. N., Paul, I. C., Curtin, D. Y., Blann, W. G., Fyfe C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980), 4546
- Szeverenyi, N. M., Bax, Ad, Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 2579
- Blann, W. G., Fyfe, C. A., Lyster, J. R., Yannoni, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981), 4030
- Zumbulyabis, N., Glysling, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982), 3246
- Yannoni, C. S., Reisenauer, H. P., Maier, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 6181
- Schaefer, J., Stejskal, E. O., Buchdahl, R., *Macromolecules*, **10** (1977), 384
- Maciel, G. E., Chuang, I-S., Gollab, L., *Macromolecules*, **17** (1984), 1081
- Sefeik, M. D., Stejeskal, E. O., McKay R. A., Schaefer, J., *Macromolecules*, **12** (1979), 423
- Fyfe, C. A., Lyster, J. R., Volksen, W., Yannoni, C. S., *Macromolecules*, **12** (1979), 757
- Maciel, G. E., Guang, I. S., Myers, G. E., *Macromolecules*, **17** (1984), 1087
- Bunn, A., Cubby, M. E. A., Harris, R. K., Packer, K. J., Say, B. J., *J. Chem. Soc.*

- Chem. Commun.*, (1981), 15
- 26) Earl, W. L., VanderHart, D. L.,
Macromolecules, **12** (1979), 762
- 27) Schröter, B., Hörhold, H.-H., Raabe, D.,
Makromol. Chem., **182** (1981), 3185
- 28) Bayle, J. P., Courtieu, J., Jullien, J., Kan, S. K.,
Org. Magn. Res., **16** (1981), 85
- 29) Barron, P. F., Busfield, W. K., Morley-Buchanan, T.,
Polymer, **24** (1983), 1252
- 30) Dilks A., Kaplan S., Laeken A. V.,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **19** (1981), 2987
- 31) Kaplan, S., Dilks, A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21** (1983), 1819
- 32) Kaplan, S., Dilks, A., *J. Appl. Polym. Sci., (Appl. Polym. Symp.)*, **38** (1984), 105
- 33) Yamamoto, M., Sakata, J., Tajima, I., Hirai, M.,
Polymer 85 Internat. Symp. on Characterization and Anal. of Polymer, (1985), 43
- 34) Tajima, I., Yamamoto, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985), 615
- 35) Gibson, H. W., Pochan, J. M., Kaplan, S.,
J. Am. Chem. Soc., **103** (1981), 4619
- 36) Terao, T., Maeda, S., Yamabe, T., Akagi, K., Shirakawa, H.,
Solid State Commun., **49** (1984), 829
- 37) Kume, K., Mizuno, K., Mizoguchi, K., Nomura, K., Maniwa, Y., Tanaka, J., Tanaka, M., Watanabe, H.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **83** (1982), 1317
- 38) Street, G. B., Lee, V. Y., Clarke, T. C., Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Rabolt, J. F.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **83** (1982), 253
- 39) 竹谷誠, 堀田収, 中村研一, 下間亘, 日本化学会第51秋季年会予稿集, (1985), 551
- 40) Horii, F., Hirai, A., Kitamaru, R., *Polym. Bull.*, **8** (1982), 163
- 41) Earl, W. Z., VanderHart, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980), 3251
- 42) Dudley, R. L., Fyfe, C. A., Stephenson, P. J., Deslandes, Y., Hamer, G. K., March-essault, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 2469
- 43) Kunze, J., Philipp, B., Schröter, B., Scheler, G., *Acta Polym.* **34** (1983), 248
- 44) Haw, J. F., Maciel, G. E., Schroeder, H. A., *Anal. Chem.*, **56** (1984), 1323
- 45) Saito, H., Iwanaga, Y., Tabeta, R., Narita, M., Asakura, T., *Chem. Lett.*, (1983), 427
- 46) Saito, H., Tabeta, R., Shoji, A., Ozaki, T., Ando, I., *Macromolecules*, **16** (1983), 1050
- 47) DiVerdi, J. A., Opella, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982), 1761
- 48) Cross, T. A., Tsang, P., Opella, S. J., *Biochemistry*, **22** (1983), 721
- 49) Cross, T. A., Opella, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 306
- 50) Schaefer, J., Stejskal, E. O., Sefcik, M. D., McKay, R. A., *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **299** (1981), 593
- 51) 野沢庸則, 西村充司, 旗野昌弘, 林秀則, 嶋田敬三, 高分子討論会予稿集, **33** (1984), 2011
- 52) Lauterbur, P. C., *Nature*, **242** (1973), 190
- 53) Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Tarmak, M., Engelhardt, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981), 4992
- 54) Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A. -R., *J. Phys. Chem.*, **88** (1984), 1518
- 55) Boxhoorn, G., Van Santen, R. A., Van Erp, W. A., Hays, G. R., Huis, R., Clague, D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982), 264
- 56) Derouane, E. G., Gilson, J.-P., Nagy, J. B., *Zeolites*, **2** (1982), 42
- 57) 堀谷優, 新田昌弘, 相馬純吉, 野沢庸則, 旗野昌弘, 触媒討論会予稿集, **52** (1983), 244
- 58) Bodart, P., Nagy, J. B., Debras, G., Gabelica, Z., Derouane, E. G., Jacobs, P. A., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92** (1983), 711
- 59) Klinowski, J., Thomas, J. M., Fyfe, C. A., Gobbi, G. C., Hartman, J. S., *Inorg. Chem.*,

- 22 (1983), 63
- 60) 瀬川幸一, 中島康雄, 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 触媒討論会予稿集, **54** (1985), 392
- 61) Van den Berg, J. P., Wolthuizen, J. P., Clague, A. D. H., Hays, G. R., Huis, R., Van Hooff, J. H. C., *J. Catalysis*, **80** (1983), 130
- 62) Sindorf, D. W., Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 1848
- 63) Sindorf, D. W., Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 3767
- 64) Bemis, L., Clark, H. C., Davies, J. A., Fyfe, C. A., Wasylishen, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982), 438
- 65) Fyfe, C. A., Clark, H. C., Davies, J. A., Hayes, P. J., Wasylishen, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 6577
- 66) Miknis, F. P., Bartuska, V. J., Maciel, G. E., *Am. Lab.*, **19** (1979), 19
- 67) Wilson M. A., Pugmire, R. J., Zilm, K. W., Goh, K. A., Heng, S., Grant, D. M., *Nature*, **294** (1981), 648
- 68) たとえば, Fyfe, C. A., *Solid State NMR for Chemistry*, (1983), C. F. C. Press
- 69) 邦文としてたとえば,
相馬純吉, 化学増刊, No. 70 (1977), 15
寺尾武彦, 化学の領域, **32** (1978), 686
北丸竜三, 堀井文敬, 高分子加工, No.6 (1979), 11
神藤平三郎, 有機化学会誌, **39** (1981), 603
中條利一郎, 化学の領域, **35** (1981), 166
藤戸輝昭, ふんせき, No.5 (1982), 282
斎藤肇, ファルマシア, **19** (1983), 273
宮澤辰雄, 荒田洋治編, NMR—総説と実験ガイド, (1983), 29, 南江堂
中村亘男, 触媒, **25** (1983), 22
林繁信, 表面科学, **5** (1984), 109