

受験生のために
“磁石と化学の関係とは？”～分子レベルの構造を探る～
(応用化学科 応用分析化学講座)

1. はじめに

MRIという装置を知っていますか？日本においては、ちょっと大きな病院に行けば、最近には必ずあると思います。MRIは、巨大な磁石を使って体の内部を画像化する診断装置（図1）で、X線CTと同様に非破壊（手術すること無し）で体の内部を診ることができます。MRIはMagnetic Resonance Imagingの略ですが、本当はNMRIが正しいのです。NMRIとはNuclear Magnetic Resonance Imagingです。最初にNuclearがつくのが本来の意味です。MRIは磁気共鳴画像診断装置と言いますが、本来の意味からすると、正式名称は核磁気共鳴診断装置とするのが正しいでしょう。なぜ核を除いてあるかということ、**“核”**という言葉は**“原爆”**を思い起こさせるということで、医学用の診断装置名からは省かれているのです。ここでいう**“核”**とは、確かに原子核のことを言いますが、原爆とは全く異なります。原爆は放射性核種の崩壊を利用していますが、核磁気共鳴は**放射性ではない**通常の核種内にある、陽子と中性子から構成された核の磁気的性質の観測を対象としています。

医学では画像化することが診断する上で大きな意味を持ちますが、人体の画像化には測定時間の関係から高感度の核種が対象となります。残念ながら核磁気共鳴（NMR）は非常に感度が悪く、診断という利用には最も高感度であり最も天然存在比の高い水素核（ ^1H ）のみが対象となります。しかし科学の世界では画像化よりも多種多様な核種を観測できる方が有意義ですので、単純なスペクトルとして観測します。NMR法ではほぼ全ての核種が観測対象となりますが、さまざまな要因により容易に観測できないものも多々あります。化学や材料の世界で測定によく利用されている核種は、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{29}Si などです。ここでは最も一般的な ^1H と ^{13}C の測定について説明しましょう。

ここで、 ^{13}C を見て、おや？と思った方は良く勉強している証拠ですね。そう、炭素は原子番号が6ですから質量数は12となり、炭素の記号は ^{12}C と書きます。ですが、残念ながら核磁気共鳴現象を示すのは、天然存在比が約1%の同位体元素、 ^{13}C なのです。これもNMRが低感度である理由の一つです。 ^1H 核は天然存在比が100%に近いので、最も高感度の核種です。



図1. 東芝メディカルシステムズ株式会社のホームページ <http://www.toshiba-medical.co.jp/tmd/products/mri/vantage/index.html> より引用。MRIの静止/動画画像は上記サイトの他、<http://ja.wikipedia.org/wiki/MRI> にもあります。参照してみてください。

2. エチルアルコール分子

さて、 ^1H 核（慣例でプロトンと呼びます。）のNMRスペクトルは最も一般的で基本となるものです。MRIの画像は臓器の水の ^1H 核信号を捉えたものです。臓器の環境（病気であるとか健康であるとか）により ^1H 核信号の観測される位置が異なったり、強度が異なったり、緩和と呼ばれる現象が異なることを利用して画像化しているのです。つまりNMR信号が環境に応じて変化することを利用してしています。

図2に簡単な例を示しました。エチルアルコール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)の ^1H 核のNMR信号を観測したスペクトルを表しています。NMR信号を図示（プロット）する時には、通常の数学の表示とは異なり、慣例で右側が0となり、そこから左に数字が増えていきます。これはNMR信号が、核のまわりに存在する電子が磁場を遮蔽する強さに依存して信号の観測位置を表示するという慣例に従っているからです。一番強く遮蔽する官能基を0（基準）とすることにしてあります。一番遮蔽する官能基は最も右側に出てくるのですが、普通はテトラメチルシラン（TMS： $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ）の ^1H 核信号を基準とします。図2はわかりやすくするため、エチルアルコールの CH_3 基の ^1H 信号を基準にしてプロットしてあります。ちなみに横軸のことを化学シフトと呼び、信号が観測される位置を化学シフト値と言います。

図2は、エチルアルコールにクロロフォルムを徐々に添加していった時のスペクトル変化を示しています。OH基の信号がクロロフォルムの添加量が増加するにつれて右側にずれていっているのがわかります。エチルアルコールのOHは、分子間で別のエチルアルコール分子のOH基と水素結合していることが知られていますが、水素結合したOH基の信号は、水素結合という相互作用が無い時に比べて、左側に大きくずれて観測されます。それが図2の一番上の状態です。これにクロロフォルムを滴下していくと、クロロフォルムとエチルアルコールは水素結合しませんので、徐々にエチルアルコール分子同士が水素結合できる割合が減ってきてしまい、結果として水素結合していない状態に近づきます。そうすると、OH基の ^1H 信号は図2に見られるように、右側に徐々にずれて観測されるようになるのです。その他の CH_2 基や CH_3 基にずれが観測されていないことに注目してください。これらは水素結合に関与していないため、信号の位置が変わっていませんね。このように、NMR装置は分子レベルの相互作用状態を知るのに非常に適した分析装置なのです。感度が悪いという欠点を補ってあまりある情報を我々に示してくれます。

次に、私が研究に用いているNMR装置と研究内容について簡単に説明しましょう。測定

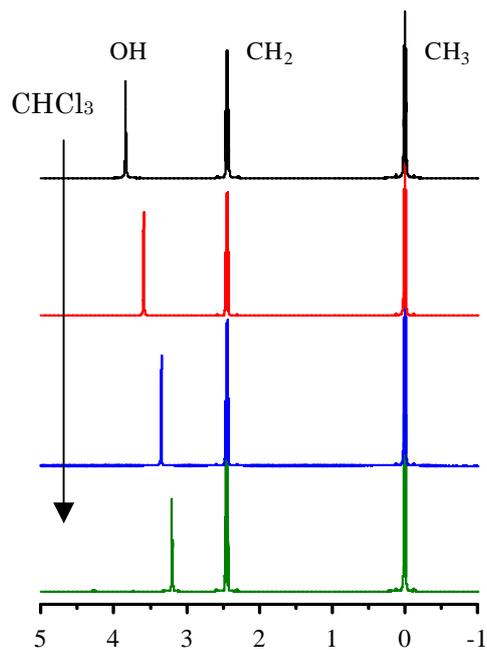


図2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の ^1H NMRスペクトル。用いた磁場強度は ^1H 共鳴周波数で500MHzの11.7T。上から順にクロロフォルム(CHCl_3)の混入量を増加させている。



図3. 図2のスペクトルを測定するため試料を調整している様子。

対象としている試料は、主に高分子や有機／無機複合材料です。

3. 強力な磁石と固体NMR法

現在、防衛大学校には化学用の高分解能な信号を観測できる NMR 装置は、共同利用器材としては 2 台あります。1 台は、主に溶液 NMR 用として使用している、11.7 T (テスラ) の超伝導磁石を装備する Bruker DMX500 という装置(図 4a) です。もう 1 台は 2006 年 2 月に納入された固体 NMR 専用の Varian NMR systems 400WB 型という装置(図 4b) で、9.4 T の超伝導磁石を装備しています。

ちなみに図 1 の磁石(円筒状)は 1.5 T の強さの磁石です。地磁気は約 0.5 gauss ですので $1.5 \text{ T} = 15,000 \text{ gauss}$ は地磁気の 30,000 倍となります。核磁気共鳴を観測するには、これほど強い磁石を必要とします。これは、磁場の強さがそのまま感度に比例するからで、可能ならば、できるだけ強い磁石を用いればより良い感度の信号を得ることができます。しかし強いだけでは高分解能で観測できず、超高精度に均一な磁場(溶液の NMR スペクトルを観測するためには、例えば 1 次元で考えた場合、1 mm の距離で 10^{-5} gauss の誤差は許されない)を発生する磁石が必要です。そのため通常は、強力で高精度な磁場を生成可能な超伝導磁石を用いるのが普通です。化学物質の研究に用いている磁石はさらに強力で、現在では 7~23 T です。化学の世界ではテスラという磁場の強さを表す単位かわりに ^1H 核の共鳴周波数で装置を呼ぶことが一般的です。9.4 T は 400 MHz、11.7 T は 500 MHz、23 T は 1 GHz というように。図 4 の装置名にでてくる数値は、この ^1H 核の共鳴周波数を表しています。

私の専門は固体 NMR 法です。溶液 NMR 法が、溶液状態の激しい分子の運動のおかげで、分子内の様々な巨大な相互作用が効果的に除去されているのとは異なり、固体状態の分子にはそういった効果が存在しないため、固体の ^1H NMR スペクトル観測は容易ではありません。そのため、一般的には ^{13}C (カーボンサーティーン、シージュウサン、または単にカーボンなどと呼びます) 信号を観測します。これは、感度には不利な 1% の天然存在比のおかげです。 ^{13}C と ^1H 核のみからなる分子を考えてみましょう。分子内／分子間の巨大な相互作用(双極子相互作用といいます)は、 ^1H 核同士、 ^{13}C 核同士の間、 ^{13}C と ^1H 核の間でおこります。これらの相互作用は、溶液では分子運動によりキャンセルされます。しかし固体状態では、最も大きい ^1H 核同士の相互作用がキャンセルされないため、信号が広幅化して観測に支障をきたします。 ^{13}C 核同士の相互作用の場合には、相互作用できる確率は $1\% \times 1\% = 0.01\%$ となり、液体／固体を問わず問題になりません。そのため固体状態の NMR 観測は、 ^1H 核より ^{13}C 核がよく利用されます。また化学シフト値も、 ^{13}C 核の方が ^1H 核よりも 20 倍ほ

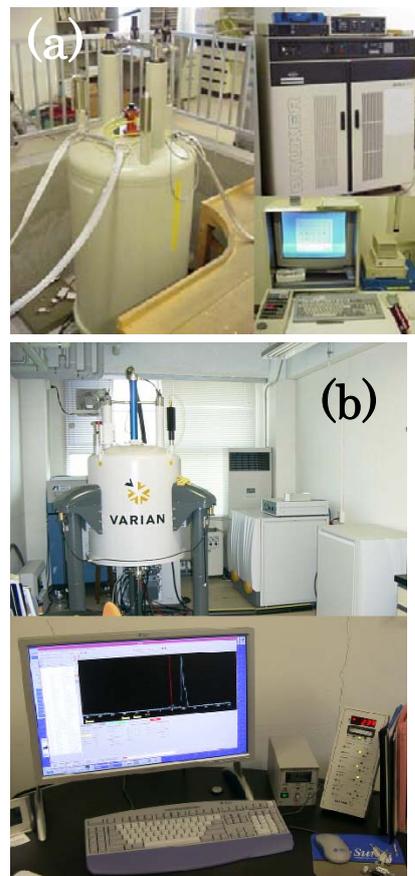


図 4. (a) ブルカー社製 DMX500 NMR 装置と (b) バリアン社製 400WB NMR 装置。

ど広く観測されるため、分子レベルの環境の違いを高分解能に反映します。実際には固体状態特有の更なる困難が存在し、それらを全て解消する装置的な工夫と努力の末、高分解能な固体 ^{13}C NMRスペクトルが観測できます。

4. 材料のモルフォロジー解析

私の観測対象は高分子がメインです。高分子を説明するのに“プラスチック”と言っておけば、通常はだいたい理解されるようです。プラスチックと言えはなんとなく安価な製品という印象を持ちますね。しかし現代社会においては、身の回りに必ず存在している、無くてはならない重要な素材なのです。例えば、携帯電話が折りたためるのは高分子素材のおかげですし、DVDも高分子でできています。また2000年に白川先生が導電性高分子の開発でノーベル化学賞を授与されたのは記憶に新しいですね。これまでは高分子と言えは、自然界ではなかなか分解されにくく環境に優しくない素材と言われていましたが、最近ではトウモロコシなどのデンプンから合成した生分解性を有する高分子(ポリ乳酸)が、環境にやさしい素材として工業製品に利用されてきています。

さて、このような性能や物性は高分子の分子レベルの構造と、より大きな相構造(結晶や非晶、分子配向の異なる領域)の複雑な関係から発揮されます。ナノテクとよく言われていますが、高分子の分子レベルの構造もまたナノメートル(10^{-9}m)で構築されています。固体NMR法はこのようなナノメートルの構造の解析に威力を発揮します。特に構造がはっきりしていない非晶領域の微細な構造も最近では解析できることがわかってきました。構造と物性との関係を知ることは、材料開発にはとても大切なことです。固体NMR法は構造についての有益な情報を我々に与えてくれます。その一例を示しましょう。

図5にナイロンと粘土鉱物を混ぜた材料の固体 ^{13}C NMRスペクトルを示します。ナイロンはストッキングなどにも使われている身近な高分子の一つでもあります。ナイロン66はDupontで合成された世界で最初の高分子素材です。Dupontはテフロン加工で有名ですがテフロンも高分子です。図5に示したナイロン6は日本で開発されたナイロンの1種類です。ナイロン6ももちろん高分子ですが、結晶相(規則正しく主鎖が並んでいる領域)と非晶相(主鎖がランダムな方向を向いている領域)が混在する結晶性高分子という種類に属しています。2つの異なる相が存在すると、固体NMRスペクトルでは鋭い信号と幅広い信号の2種類が観測されます(図5a)。実験方法を工夫すると、図5bと5cのように結晶相(鋭い信号)と非晶相(幅広い信号)の

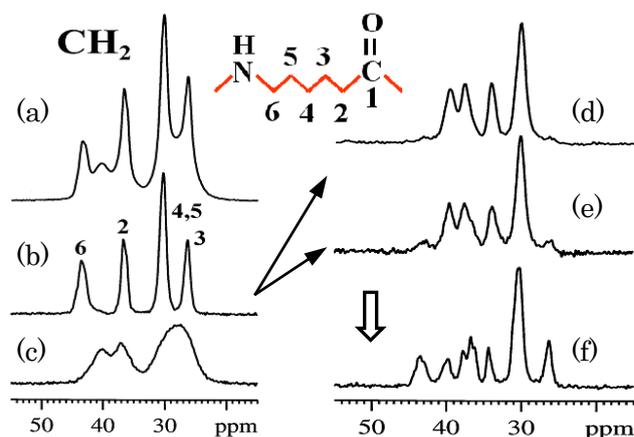


図5. ナイロン6と粘土鉱物を混ぜた複合材料の固体 ^{13}C NMRスペクトル。左側のスペクトル(a)、(b)、(c)は混ぜる前のスペクトル。(d)、(e)、(f)は粘土鉱物を混ぜた後のスペクトル。(b)と(c)はそれぞれ結晶相由来の信号と非晶相由来の信号に分離したスペクトルを表している。右側は、結晶相が溶ける温度(250°C)で熱処理してからゆっくり冷やした場合の結晶相由来の信号(d)と、比較的早く冷やした場合の結晶相由来の信号(e)、(e)の材料を216°Cでさらに熱処理した後に測定した結晶相由来の信号(f)。

ペクトルに分けることが可能です。

ナイロン6の結晶相には、さらに α 結晶相と γ 結晶相の2種類が存在します。ナイロン6では α 結晶相が安定ですので、通常は図5bの信号が得られます。しかし粘土鉱物などの無機物が混入すると、図5dのような信号に変化し γ 結晶が優勢となります。 γ 結晶は熱的に不安定なため、図5eで示されるように結晶成長を急激に行うと、 α 結晶が混在してきます。図5bで観測される信号3や6が、図5eでも少し観測されていることがわかりますね。また、ここでアニーリングと呼ばれる熱処理を行うと、図5fのように熱的に安定な α 結晶が成長し、図5bと5dの足し算で表される信号になることが知られています。図5fの状態は分子レベルでみると α 結晶と γ 結晶が混在しているので、どのような位置関係（モルフォロジー）になっているのかを知ることは、材料開発の上で重要な知見となります。このような分子レベルの位置関係は、緩和という現象を解析することで知ることができます。

解析した結果をモデル的に図6に示します。粘土鉱物とは、皆さんが知っている粘土と同じです。粘土は層状の無機化合物で、うまく混合すると一枚一枚の層に剥離させて高分子中に均一に分散させることが可能です。この一枚を図6では青い太線で表しています。 γ 結晶はこの粘土層に沿って成長し、粘土層間には α 結晶が存在しています。このように異なる結晶相が50 nm程度の粘土層間に存在します。熱処理すると、層間に存在していた γ 結晶が熱安定性に優れる α 結晶に変化したということが示されました。また、 γ 結晶は熱的に不安定であっても粘土層近傍においては存在できることがわかりました。

このような分子レベル、ナノメートルオーダーの不均一な固体材料の構造解析に、固体NMR法を用いた解析手法は大きく期待されており、分析手段として欠くことのできない重要な役割を担っています。

5. おわりに

応用分析化学講座では、NMR法を用いた高分子の分子運動、構造解析等のみならず、金属イオンと高分子などの相互作用を赤外分析法、ポーラログラフ法、円二色性分光法といった様々な分析装置を駆使して研究を行っています。分析化学は、すべての科学分野において基盤となる学問であり、分析なくして新規材料などの開発は成り立ちません。分析手法は物理化学的な理論をバックグラウンドにしています。また試料を正確に分析するためには有機材料や無機材料の知識も必要となります。正しい結果を分析から導くためには、幅広い知識を融合させなければなりません。我々の講座では、幅広い知識を柔軟に発揮できるよう、学生指導に努力しています。応用分析化学講座の集合写真等は[私のホームページ](#)よりご覧いただけます。

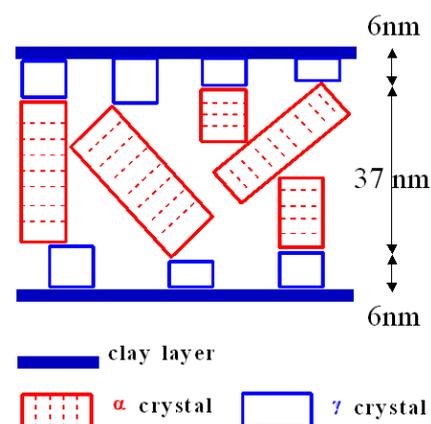


図6. ナイロン6の2種類の結晶相の粘土層に対する位置関係。