



Title	核三重共鳴装置の試作
Author(s)	下川, 繁三; Shimokawa, Shigezo
Citation	北海道大學工學部研究報告, 40, 163-185
Issue Date	1966-03-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40784">https://hdl.handle.net/2115/40784</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	40_163-186.pdf



# 核三重共鳴装置の試作

下川 繁三  
(工学部合成化学工学科)

## Design and Construction of the Nuclear Magnetic Triple Resonance Apparatus

Shigezo SHIMOKAWA

### Abstract

The necessary conditions for the double and triple resonance including foreign nucleus such as  $^{14}\text{N}$  in the high resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectrometry have been discussed. Based on the discussion the apparatus for the double and triple resonance was designed. The apparatus for the  $^{14}\text{N}$  resonance were designed and constructed. The ordinary high resolution NMR spectrometer, which is commercially obtained and bridge type, was modified for the double resonance, that is simultaneous resonance for proton and  $^{14}\text{N}$  nucleus. The spin decoupler utilized with the double resonance apparatus for the triple resonance, first resonance for proton resonance for observation, second for resonance for decoupling interaction of proton with  $^{14}\text{N}$  and third for proton decoupling. The optimum conditions for power of the second and third  $r$ - $f$  field were determined to obtain the most resolved spectra.

This triple resonance apparatus has been applied and successful to obtain the spectra for N-methyl-acetoamide and pyrrole.

### 目 次

はじめに .....	164
§1. 核多重共鳴装置製作上の諸問題 .....	165
§2. 装 置 .....	167
2-1 ブロックダイヤグラム .....	167
2-2 $^{14}\text{N}$ 核照射用発振器 .....	169
2-3 ブリッジ回路 .....	170
2-4 プロープヘッドの構造 .....	171
§3. 60 Mc/s $^1\text{H}$ - $\{^{14}\text{N}\}$ 二重共鳴の実験と結果 .....	172
3-1 第2ラヂオ波周波数の共鳴点からのずれによるスペクトルの変化 .....	172
3-2 第2 $r$ - $f$ 場 $H_2$ の強度とスペクトルに対する影響 .....	175
3-3 ホルムアミド .....	177
3-4 ピロール .....	177
3-5 Nメチルアセトアミド .....	178
§4. 60 Mc/s $^1\text{H}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $\{^{14}\text{N}\}$ 三重共鳴の実験 .....	180

4-1	三重共鳴の実験操作	180
4-2	三重共鳴に於ける周波数 $\omega_3$ の変化と N-H スペクトル	180
4-3	三重共鳴に於ける第3の $r$ - $f$ 場 $H_3$ の変化	181
4-4	三重共鳴に於ける $H_2$ の変化	181
4-5	N-メチルアセトアミド	183
4-6	ピロール	183
§ 5.	結 論	183
§ 6.	本装置の応用	184

### はじめに

高分解能核磁気共鳴は今日では化学の研究に欠くべからざるものとなってきた。分子中の水素核 ( $^1\text{H}$ ) 共鳴を観測する際に\* その分子の中に核磁気能率を持つ他の原子 ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{14}\text{N}$  など) が存在するとしばしばスピン・スピン結合による相互作用のためにそのスペクトル線は複雑さを増し、解析が困難となってくる。核スピン間に相互作用を及ぼし合っている原子核を同時に共鳴させる二重共鳴の方法は上述の困難を解決する有力な手段としてよく知られている<sup>1)</sup>。

二重共鳴法によれば、スピン結合定数及びその相対符号の決定、直接には測定出来ない核種の化学シフトの精密決定、化学交換速度過程の追跡、核 Overhauser 効果による緩和過程の解析等、極めて興味深い研究が可能である。特にスピン decoupling 法は有機化合物の構造解析の手段として不可欠の実験法となってきた。

一般に有機化合物の  $^1\text{H}$ -NMR (核磁気共鳴) スペクトルは複雑で decoupling によって得られたその  $^1\text{H}$  スペクトルがまだ他のスピンと結合している場合がある。この様なとき、第3のラジオ波 ( $r$ - $f$ ) 磁場  $H_3$  を加えることによって残った第3の  $^1\text{H}$  グループとの相互作用を立ち切り、スペクトルを単純化することが可能である。核三重共鳴法は一般にスピン結合の重なりを二重に取り除くことを目的として最近水素核相互間に若干試みられる様になった<sup>2),3),4)</sup>。

分子中に水素原子以外の核磁気能率を持つ原子一窒素原子 ( $^{14}\text{N}$ , 核スピン  $I=1$ ) が存在するとそのスピン・スピン結合によってさらに複雑な問題が生ずる<sup>5)</sup>。 $^{14}\text{N}$  と直接結合した  $^1\text{H}$  の NMR スペクトルは時に線幅が広く現われることがある。その理由は  $^{14}\text{N}$  核が持つ電気四極子能率と周囲の非対称電場との相互作用が  $^{14}\text{N}$  核とスピン結合をしている  $^1\text{H}$  核の緩和時間を短くする様な効果を生ずるためと考えられる。このため、 $^1\text{H}$  のスペクトルは微細構造を消失し、はなはだしい場合にはスペクトル線が全く観測出来ない時もある。此の様な場合に二重共鳴を適用して  $^1\text{H}$  核と  $^{14}\text{N}$  核とのスピン結合を断ち切れれば四極子効果による早い緩和の影響をさけることが期待される。事実、Piette, Ray, Ogg<sup>6)</sup> 又 Shoorely<sup>7)</sup> 等が誘導型の NMR スペクトロメーターを用いて  $^1\text{H}$ - $\{^{14}\text{N}\}$ \*\* 二重共鳴を試みたが、十分に分解されたスペクトルを得ることは

\* 試料は液体又は溶液で観測する

\*\* 以下 { } は Baldeschwieler の記号を用いて強い  $r$ - $f$  場をその核に照射していることを示す。

出来なかった。亀井<sup>9)</sup>はブリッジ型の NMR スペクトロメーター (40 Mc/s) を用いてホルムアミドの二重共鳴を観測し、よく分解したスペクトルを得た。Piette, Shoorely 等が十分に分解するスペクトルを得ることが出来なかったのは  $^{14}\text{N}$  核に与えられた  $r\text{-}f$  磁場  $H_2$  の強度が不足で  $^1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}$  間のスピン結合を十分 decouple 出来なかったためと思われる。一方 NMR スペクトルはスピン系が化学シフトに比べて強い相互作用をしている場合には、より高磁場で観測する方がスペクトル線の重なりをさけることが出来解釈しやすいスペクトルが得られることは良く知られている<sup>9)</sup>。従って、40 Mc/s (10,000 Gauss) よりも 60 Mc/s (14,092 Gauss) の NMR スペクトロメーターを用いて  $^1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}$  間の decoupling を試みることは極めて有意義である。

本研究の目的はブリッジ型の 60 Mc/s  $^1\text{H}\text{-}\{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴装置を試作し、更にこの二重共鳴装置と既設の  $^1\text{H}\text{-}\{^1\text{H}\}$  スピン decoupler\* を組み合わせることによって  $^{14}\text{N}$  核を含む核三重共鳴の可能性を試み、異種核を含む多スピン系の分子構造、緩和過程についての知見を得ることにある。我々はピロール、N-メチルアセトアミドについての核磁気三重共鳴の実験に成功したが<sup>9)</sup>、ここでは三重共鳴装置を構成する 60 Mc/s  $^1\text{H}\text{-}\{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴装置の詳細及び  $^1\text{H}\text{-}\{^1\text{H}\}$  二重共鳴装置との組み合わせによる  $^1\text{H}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-}\{^{14}\text{N}\}$  核三重共鳴の実験について報告する。

### 1. 核多重共鳴装置製作上の諸問題

高分解能 NMR スペクトロメーターを多重 (二重, 三重) 共鳴装置として改造する際に考慮しなければならぬ点はいくつかある。ここでは三重共鳴の方法が二つの異なった二重共鳴装置の組合せであることに注意しておく。

同種核間を対象とする二重共鳴では照射するラジオ波周波数  $\omega_1, \omega_2$  が極めて接近しているので、水晶発振器の出力をオーディオ周波数で磁場変調し、そのサイドバンド成分の 2 つを用いる方法<sup>10)</sup> が主に水素核間のスピン decoupler として製品化されている。本研究に於いてはこの二重共鳴装置も組合せて使用した。

異種核間の二重共鳴装置は殆んど誘導型 (Cross coil) の NMR 装置を用いて行なわれている<sup>11)</sup>。一方、吸収型 (Single coil) の NMR 装置では  $^1\text{H}$  を 40 Mc/s の周波数で観測した報告が 1 例ある<sup>12)</sup>。高分解能 NMR スペクトロメーターは観測する磁場の強さに比例して技術上の困難が多くなることが特に問題であろう。

一般に高分解能 NMR スペクトルを解析する場合に装置の分解能が  $1 \times 10^{-8}$  程度\*\* に保たれていなければスピン・スピン相互作用によって生ずる超微細構造を知ることは出来ない。本装置の基本である NMR スペクトロメーター (日本電子 KK 製 3 H-60 型) はこの分解能を十分保有している。二重共鳴の目的はスペクトル線の変化をもたらすことであり、従って、装置の分解能、均一度は当然通常の観測と同じ条件で維持されなければスペクトル線の変化を知るこ

\* 日本電子 KK 製 SD-20 B  $^1\text{H}$ -スピン decoupler

\*\* 特に  $3 \times 10^{-9}$  程度の分解能を要することもあるが此の実験に於ては  $1 \times 10^{-8}$  程度で十分であった。

とは出来ない。ここで分解能を周波数単位で表わすと  $^1\text{H}$  のラーモア周波数が 60 Mc/s の時 0.6 cps だけ離れているスペクトル線が明らかに分離していなければならないことを意味する。従って、第 2, 第 3 の  $r$ - $f$  場を照射して共鳴を起こさせる場合にも分解能は 0.6 cps よりも小さくしなければならない。しかるに一般に磁場を強くし、且つ均一度の良い磁場を作るためにはどうしても磁極間隙を狭くしなければならない。本装置の有効磁極間隙は 2.5 cm である。したがって、プローブヘッドの構造を変えることは局所磁場の均一度を低下させることとなる。

核スピン  $I=1$  以上の異種核の共鳴を起こさせ、 $^1\text{H}$  との結合を切るためには強い  $r$ - $f$  場 ( $H_2, \omega_2$ ) を照射する必要があると予想される。何故なら一般に異種核と水素核とのスピン・スピン結合の大きさ  $J$  は水素核間よりもかなり大きいし、又、四極子能率を持つために水素核の緩和が早められるので、 $^1\text{H}$  核スピンの選移が定常的に保存される様にしなければならないかである。誘導型の NMR 装置は本来送信コイルと受信コイルが独立に直交して共鳴プローブに組み込まれている<sup>13)</sup> のでその分解能、均一度を維持するために共鳴プローブの構造は変更しないで送信コイルに水素核、異種核双方のラーモア歳差運動を起こす  $r$ - $f$  場 ( $H_1, \omega_1$ ) ( $H_2, \omega_2$ ) を重ねる照射法をとっている<sup>14)</sup>。しかし、上記の方法によって得られた  $^1\text{H}$ - $\{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴スペクトルは十分な分解を示していない。これは異種核 ( $^{14}\text{N}$ ) と水素核との結合を切るだけの有効な  $r$ - $f$  場が試料に十分供給されなかったためと思われる。一方ブリッジ型の装置<sup>15)</sup> で水素共鳴を観測するためには、ブリッジの平衡がとれていることが必要である。従って、異種核共鳴用の強い  $r$ - $f$  場が加えられても、このブリッジの平衡が乱されないことが要求される<sup>16)</sup>。このため、照射用コイルの選定と設計は、本装置の性能を決める上に極めて重要である。

異種核共鳴のための第 2  $r$ - $f$  場は十分な強度で照射されることになる。このため、高周波電流が共鳴コイルに於いて発生する熱損、或は試料の誘電損失等のためにプローブヘッドの温度が上昇することが十分予想される。一方、NMR 装置は試料、ブリッジアーム、磁石共温度平衡の条件が満足されなければ、drift や分解能の低下を来し、スペクトルを解析することは不能となる。従って、この強い高周波電流によって温度が上昇すれば、ブリッジの平衡が乱れ水素核共鳴の観測自体が不可能となる。故にこのプローブヘッドは強い高周波電流の導入にも拘らず温度が一定であることが要求される。今、 $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$  のスピン結合を除くために最小限必要な磁場を評価してみよう。第 2 の  $r$ - $f$  場  $H_2$  でスピン・スピン結合  $J$  を除くための条件は  $\gamma H_2 \gg |J|$  で与えられる<sup>17)</sup>。ここで  $\gamma$  は  $H_2$  で共鳴を生ずる核の磁気回転比である。 $^{15}\text{N}$  で置換したホルムアミドの水素核と窒素核のスピン結合定数  $J^{15\text{N}-^1\text{H}}$  は 90 cps と与えられている<sup>18)</sup> ので  $^{14}\text{N}$  の場合にもその結合定数は大差ないと考えられる。この場合には、上式よりおよそ  $H_2 \gg 0.3$  Gauss の  $r$ - $f$  場を  $^{14}\text{N}$  核に加えなければ結合を完全に切ることは出来ないことがわかる。NMR の実験では分子間相互作用、束縛回転、水素交換過程を追跡する上で試料温度を変えて測定を行なう必要がある。これ等の温度に関する諸条件を満足するためにはプローブヘッドは

温度変化に対して鋭敏に補償出来る構造であり、又、同時に試料温度は設定の範囲内を外乱を与えずに変えることが出来なければならない。

核磁気能率を持つ原子が分子中に存在するときには周囲の電場による遮蔽効果があらわれるがこれは化学結合の相違、官能基の種類等によって相対的な差を生ずる。このいわゆる化学シフト<sup>19)</sup>の広がりには水素核ではおよそ 13 p.p.m. 窒素核ではおよそ 500 p.p.m.<sup>20)\*</sup>, <sup>13</sup>C 核では ±200 p.p.m.<sup>21)</sup> の程度である。一定の磁場に於いて、核磁気共鳴を生ずるに必要なラジオ波周波数は上記の範囲で異なる値を示すのでその周波数も少なくとも同程度変化出来なければならない。一方、decoupling のために照射する強い第 2 の *r-f* 波  $\omega_2$  はその核の正しい共鳴点(化学シフトに相当する)に静止していなければならぬ。このため、高い周波数安定度を必要とする。又、出来得れば、比較的簡単な構成で作りがやすいことが望ましい。このため、本装置では <sup>14</sup>N 核を対象とするばかりでなく、<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F 等そのラモア歳差周波数が 4 Mc/s~56 Mc/s に於いても用いることの出来る充分安定で且、簡単な発振器を採用することにした。

本装置の観測方法は磁場掃引法<sup>22)</sup>であるので、磁場の制御はいわゆる“2サンプル方式 NMR コントローラー”による。しかし、多重共鳴に用いるためにヘッドの構造が複雑となるとコントロール試料を入れるのが困難となった。又、二重共鳴等の精度、再現性を向上するためには周波数掃引法<sup>22)</sup>を用いた“1サンプルコントロール\*\*”を採用しなければならないが、まだ計画のため NMR コントローラーを使用していない。

## 2. 装 置

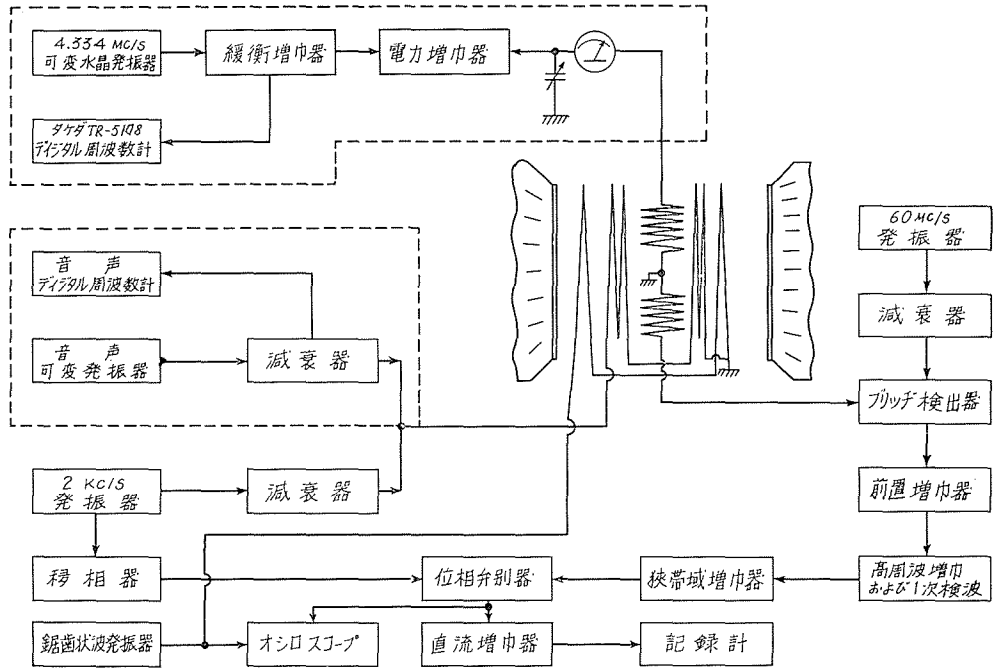
### 2-1 ブロックダイヤグラム

本装置の特徴は水素核共鳴を観測中に同時に同種核(水素核)間の二重共鳴と異種核間の二重共鳴を重ねて行なうことにある。水素核間 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 二重共鳴には“サイドバンド法”を用いたスピン decoupler(日本電子 KK 製 SD-20 B)を使用し、異種核間 <sup>1</sup>H-<sup>14</sup>N 二重共鳴には観測系と異なるコイルに強い *r-f* 電流を導入する方法をとった。第 1 図は装置のブロックダイヤグラムを示す。左側点線で囲まれた二つの部分が三重照射に用いられる二つの異なった二重共鳴装置で他は通常の NMR を観測するブリッジ型高分解能 NMR スペクトロメーター(日本電子 KK 製 3H-60 型)である。通常水素核共鳴の観測は水晶発振器を用いた 60 Mc/s のラジオ周波数\*\*\*で行なわれる。これに対応する直流磁場は 14,092 Gauss である。スペクトルの記録は標準チャート方式になっていてレコダーの回転ドラムと磁場掃引電圧を設定する摺動振抗器とが同期して磁場を掃引する様になっている。共鳴信号のベースラインを安定化する目的で 60 Mc/s の搬送波に 2 Kc/s 磁場変調を行ない、第 2 検波器(P.S.D.)に導入しているがこの信

\* 実際には +450 p.p.m., -150 p.p.m. (600 p.p.m.) にわたって広がっているが、今の処、凡そ 500 p.p.m. で十分実験が行なえる。

\*\* NMR コントローラー NMR 信号自身を磁場の制御系にフィードバックする方法。

\*\*\* 正確には 59,989, 940 cps。



第1図 核三重共鳴装置ブロックダイアグラム

号の変調第一サイドバンド成分を観測 ( $H_1, \omega_1$ ) しながら第2 ( $H_2, \omega_2$ )  $^{14}\text{N}$  核 第3 ( $H_3, \omega_3$ )  $^1\text{H}$  核の  $r$ - $f$  磁場を重ねて三重共鳴を行なう様になっている。 $^{14}\text{N}$  核照射用発振器出力側に直列に交周波電流計を挿入して第2  $r$ - $f$  場の大きさを測定出来る様にした。静磁場に直角方向に巻いた二組のコイルは、水素核共鳴コイル ( $H_1, H_3$  を与える) と  $^{14}\text{N}$  核共鳴コイルが  $r$ - $f$  ブリッジの一辺にアースを共通にして平行に組込まれている。静磁場と平行に巻いたコイルの一つは磁場 2 Kc/s 変調コイルで、他方はオシロスコープで観測するための掃引用コイルである。図には示されていないが、静磁場にはこの外に磁場安定化コイル (スーパースタビライザーコイル) と局所磁場補正コイル (カレントシムコイル) が巻いてある。三重共鳴を行なう時は照射する  $r$ - $f$  波  $\omega_2, \omega_3$  を2台のデジタル周波数を用い、 $^1\text{H}$  ( $\omega_3$ ) では  $\pm 0.1$  cps,  $^{14}\text{N}$  ( $\omega_2$ ) では  $\pm 0.5$  cps の確度で読み取り、それぞれの正確な共鳴周波数で decoupling パワー  $H_2, H_3$  の値を知る様にした。本装置全体は完全な空気調和室に設置され、室温  $21^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}/24$  hours の条件で実験を行なった。又、本装置の交流電圧 AC 100 V 50 c/s は MG-MG 方式の定周波定電圧電源によって供給され、電源に含まれる過渡的波形は総て 400 kg のフライホイールに吸収させ、又 T-R 検出制御方式を採用して瞬時変動を無視出来る様にした。交流電圧安定度は  $2 \times 10^{-3}$  (100 V  $\pm 0.1$  V), 周波数安定度は  $\pm 0.5$  cps になっている。この安定化電源によって供給された交流 100 V は NMR 装置に組込まれた直流高圧、低圧安定装置を経て各部に供給されている。

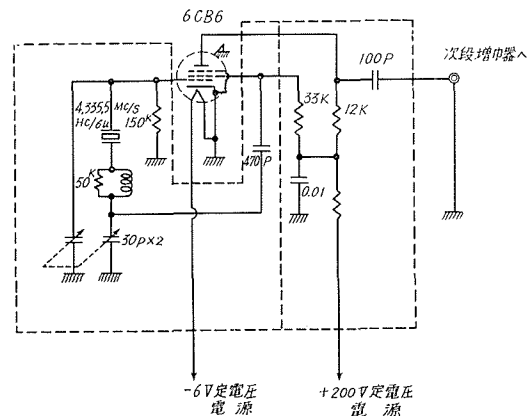
本装置は核三重共鳴、核二重共鳴 (二種)、及び通常の NMR 測定を簡単に切り変えて行う

ことが出来る。

## 2-2 $^{14}\text{N}$ 核照射用発振器

核三重共鳴装置はその一部に  $^1\text{H}$ - $\{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴装置が組込まれて完全に動作していなければならない。静磁場  $H_0$  は  $14,092\text{Gauss}$  であるから共鳴条件  $\omega = \gamma H_0$  に対応して約  $4.334\text{ Mc/s}$  の周波数が  $^{14}\text{N}$  核のラモア歳差周波数に相当する。すでに述べた様に  $^{14}\text{N}$  原子を含む化合物は多数あり、その化学シフトはおよそ  $500\text{ p.p.m.}$  ( $2.150\text{ cps}$ ) にわたって存在する。そこで前章に述べた程度に安定でしかも周波数が可変出来る発振器が必要となる。この条件にかなうものとして考えられる発振器は、水晶を使用したものでは安定なオーディオ周波数で AM 或は FM 変調を行なう方法、やはりオーディオ波で平衡変調して SSB 信号として取り出す方法があり<sup>11)</sup>、又、LC を用いるクラップ<sup>8)</sup> 或はバックラー回路等がある。LC 発振器の製作は容易であるが発振周波数を高くすることは出来ない。又、周波数安定度も  $1 \times 10^{-6}$  を得るのは難しい。試みに  $4.334\text{ Mc/s}$  で製作した変形クラップ回路を用いた LC 発振器の安定度は  $4.334\text{ Mc}$  で  $\pm 7\text{ cps/H}$  であるが、cps オーダーを問題にする場合には特に外部条件に敏感で取扱いが不便である。水晶制御による AM、或は SSB 波は高安定なオーディオ発信器を必要とし、特に SSB 方式では市販の製品を改造する際に出力周波数をラモア周波数に上げるための混合用の安定な水晶発振器を用意する不便さがある。そこで本装置では簡単な回路構成で安定な発振周波数が得られる周波数可変水晶発振回路を採用した<sup>23)</sup>。此の回路の特徴は発信回路を構成している水晶の負荷容量を可変する方法である。周波数可変範囲の選定は容量性をわずかに増すことによつて行なつた。これを用いて、極めて高い安定度を有する周波数可変発振器を得ることが出来た。

第2図に回路図を示す。発振回路はピアス回路を基本として水晶の負荷容量に  $30\text{ pF}$  の通信用バリコンと周波数範囲を決める  $L$  が挿入されている。発振管は  $6\text{CB}6$  を使い、水晶は基本波周波数  $4.3355\text{ Mc/s}$  ( $\text{HC}/6\text{U}$  型) を使用した。周波数可変範囲は  $4.3350 \sim 4.3329\text{ Mc/s}$  で約  $2\text{ Kc/s}$  をバリコンに連動したナショナルのメカニカルダイヤルで  $2\text{ cps/dir}$  で読み取れる様に作った。発振管は独立したケースに組込まれて温度変化の影響をさける様に各部品を選びかつ配置した。NMR 室の温度条件が良好なことも加わるが、発振周波数安定度は  $\pm 0.3\text{ cps}/5\text{ hours}$  を得た。周波数の計数にはタケダ TR-5178 カウンターで  $\pm 0.5\text{ cps}$  の確度で測った。  $6\text{CB}6$  のプレート負荷は非同調回路となつて同軸ケーブルにより次段緩衝増幅器に導かれて



第2図 4.33 Mc/s 可変水晶発振回路

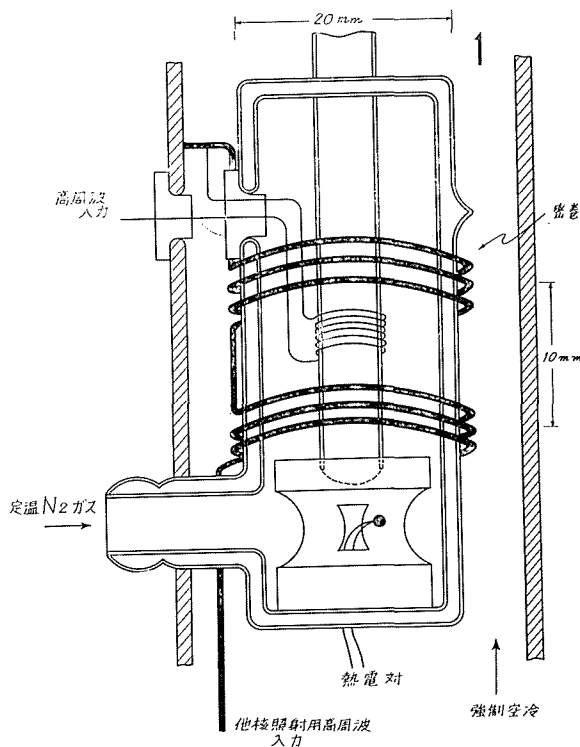


ブリッジアームの一边を形成している。同種核（水素核）間の二重照射は周波数 60 Mc/s のキャリアを 2 Kc/s で変調し、その吸収成分の第 1 サイドバンド  $\pm \omega_1$  のいずれか一方を観測し中心周波数  $\omega_0$  に decouple 用の適当な大きさのオーディオ波を重ねて  $(\omega_3, H_3)$  行なう方法である。それ故に共鳴コイルは通常の水素核共鳴コイルそれ自身が用いられる。 $^{14}\text{N}$  核照射コイルはアースを共通にして水素核共鳴コイルと同軸にヘルムホルツ型に巻いてある。

第 4 図にブリッジ回路を示す。60 Mc/s のキャリア入力は最大 0.5 V であり、これを 80 dB に分割する減衰器がブリッジの前段に入って必要とする最適電圧を共鳴コイルに与える様になっている。このブリッジは発振器を変えることによって 50 Mc/s 帯にも同調出来る様になっていて、切り換えスイッチで容量を変更することが出来る。初段は  $S/N$  比を向上させるために高 gm の 7308 を用いヒーターの点火電圧を少し下げて雑音レベルの低下に心がけた。次段の高周波増幅器とはカスケード回路によって結合されている。2 Kc/s で変調された水素共鳴周波数と  $^{14}\text{N}$  核共鳴周波数は互に非干渉で動作し、このためブリッジ等のバランスが乱れる等の影響はなかった。トラップ等はブリッジそれ自身以外に考慮していない。

#### 2-4 プローブヘッドの構造

異種核を含む三重共鳴装置としてのプローブヘッドは本装置では 2 組のコイルが基本となっている。今、観測する水素核が弱い  $H_1(\omega_1)$  によって定常的な遷移確率が保存される様な最



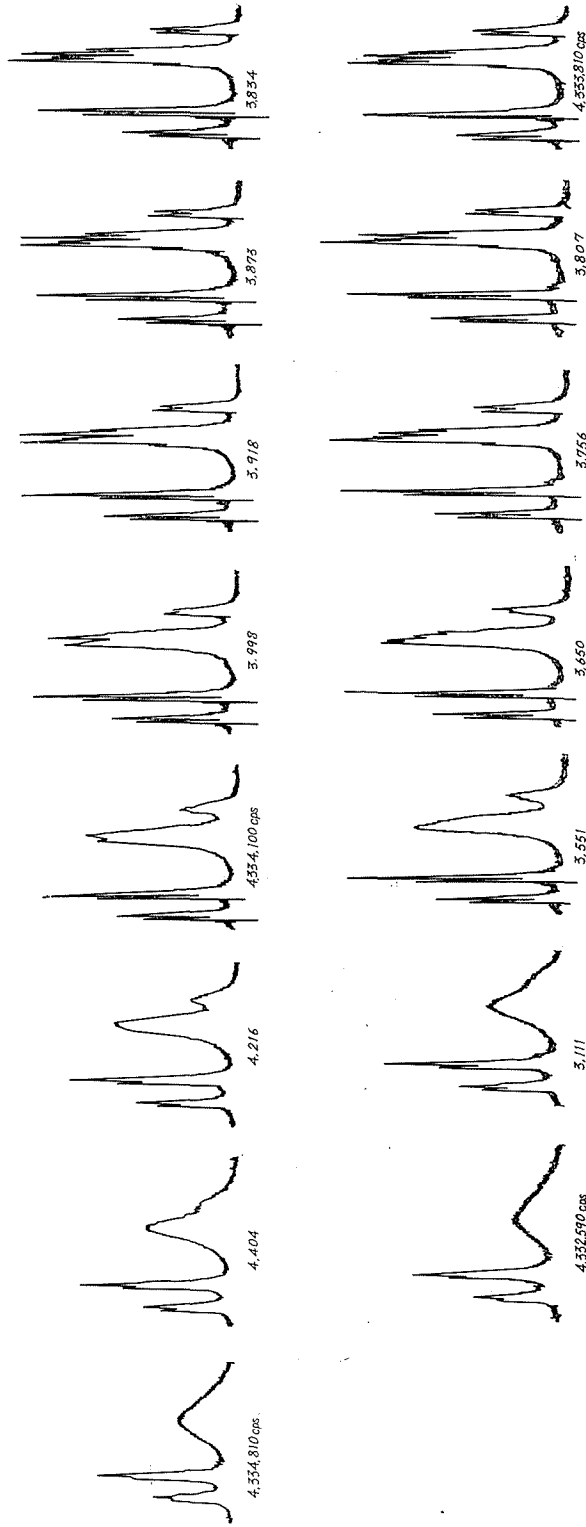
第 5 図 共鳴プローブとその構造

適条件にあるとすれば、その摂動を与えるラモア歳差周波数の大きさ  $H_1$  はおよそ  $0.1 \sim 0.2$  mgauss<sup>25)</sup> でなければならない。一方、水素核間のスピン・スピン結合を断ち切るに必要な  $H_3$  の値は飽和条件  $r^2 H_1^2 T_2 T_1 \gg 1$  と区別されて decoupling 条件  $r H_3 \gg |J|$  を満足する大きさでなければならない<sup>17)</sup>。今、 $|J|$  を 7 cps とすれば、 $H_3$  は  $10 \sim 20$  mgauss 即ち、 $H_1$  のおよそ 100 倍の  $r$ - $f$  場に相当する。この照射は“サイドバンド法”によって 2Kc 変調コイル自身で行なれるので、ブリッジのバランスを取る際に微小容量を変えるピストンバリコンの調節が幾分敏感になる点を除くと、温度の影響は無視してもさしつかえない。しかしながら前節に述べた様に異種核間の結合、特に  $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$  間のスピン結合を切るための  $r$ - $f$  場  $H_2$  ( $^{14}\text{N}$ ) は数 gauss $\sim$ 10 数 gauss 程度のかかなりの大きさの値を取らねばならない。このことは注入する高周波電流が数 A 程度にもなると予想されるので、コイルの熱損 (コイルの Q は低い) コイルを形成させるための周囲の高分子絶縁体の誘電加熱、試料の誘電加熱を補償する必要もある。ヘッドの構造は第 5 図に示す様にガラスデューワー管によって試料及び水素核共鳴コイルと  $^{14}\text{N}$  核照射用コイルは独立した温度雰囲気であってそれぞれ別個に温度調節を行なう様になっている。Cu-Const 熱電対の先端は試料の底部の温度を検出する様になっている。このプローブはそれ自身温度可変型として動作出来る。強制空冷に要する気体は液体窒素を蒸発させて温度を室温と平衡にし、強制送入している。この構造のプローブヘッドにより二重、三重共鳴は支障なく観測することが出来る。

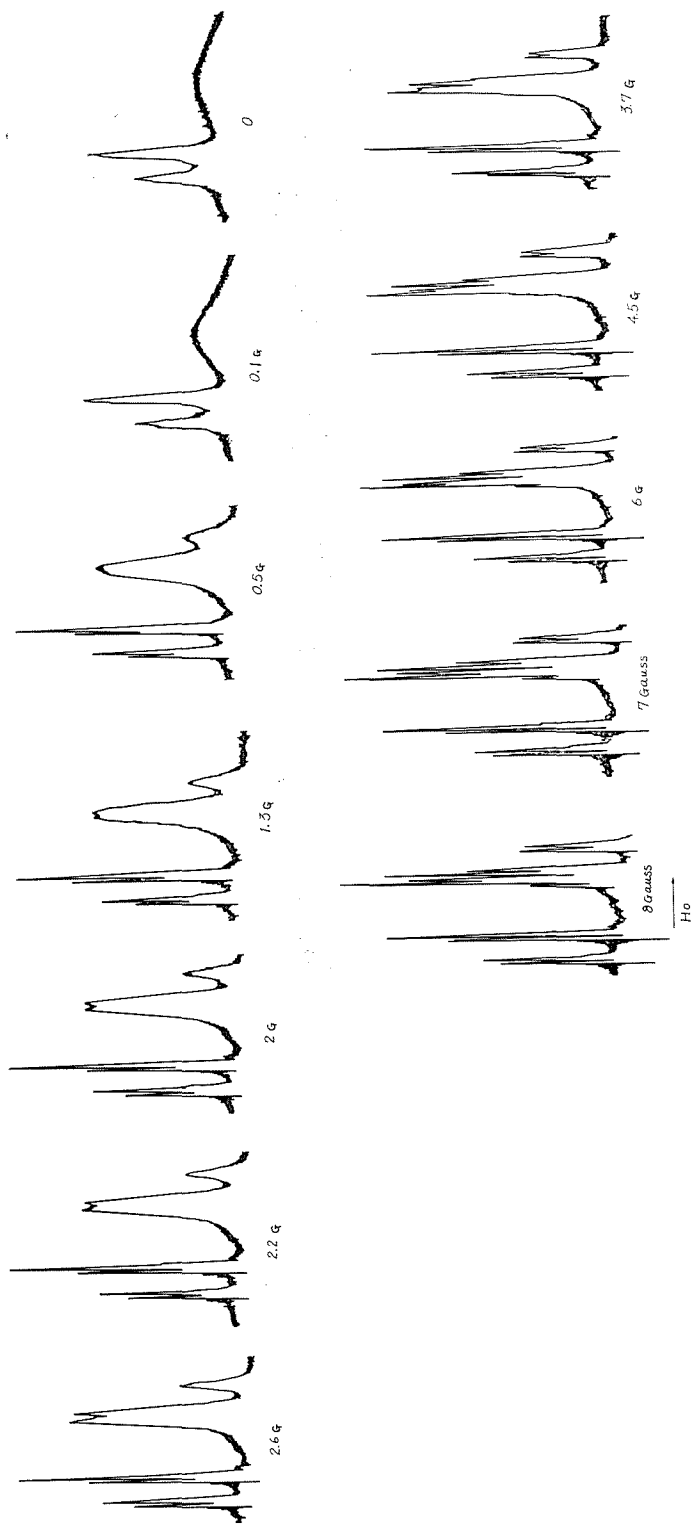
### 3. 60 Mc/s $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$ 二重共鳴の実験と結果

#### 3-1 第 2 ラジオ波周波数の共鳴点からのズレによるスペクトルの変化

窒素核の共鳴周波数は共鳴条件  $\omega = r H_0$  に示す如く磁場が与えられれば、直ちに求めることができる。ここで  $\omega$  は核のラモア周波数、 $r$  は磁気回転化、 $H_0$  は静磁場を表わす。 $^{14}\text{N}$ -NMR によるこれまでのデータによれば、その値は  $10^{-4}$  程度の相対誤差であった。分子内にある N 核の共鳴周波数は当然化学シフトがあり、又、四極子効果による線幅の広がりもあるので、 $10^{-4}$  以上の精度で共鳴周波数を予測することは不可能である<sup>26)</sup>。しかし、二重共鳴の実験では感度の良い水素核を観測するからもっとよい精度で第 2  $r$ - $f$  場が共鳴すると思われる。二重共鳴では第 2  $r$ - $f$  場の強度が注目する核スピンの十分な摂動を与える程度の強さであり、その周波数が N 核共鳴周波数にはほぼ等しければ、最も decoupling の程度が強く、従って最も分解のよい、スペクトルが得られる筈である。第 2  $r$ - $f$  場の周波数  $\omega_2$  を大略の共鳴周波数の附近で細かく変化させ、最も分解がよく強度の大きい、スペクトルを与える周波数を trial and error で求めた。第 6 図にこの周波数  $\omega_2$  の変化によるスペクトルの変化を示す。図より明らか様に、 $\omega_2 = 4,333,834$  c/s のときにスペクトル線が最もよく分解し、強度も大きい。従って、この周波数のときに、第 2  $r$ - $f$  場は  $^{14}\text{N}$  核に正しく共鳴し、スペクトル線の変化の効果が最大であると見る事が出来る。(但しスペクトルの分解能は十分な値  $1 \times 10^{-8}$  ではない。) このこ



第6図 ホルムアブミド第2共鳴周波数  $\omega_2$  の共鳴点からのズレによるスペクトルの変化 ( $\nu$ - $f$  場  $H_2$  は約 5.2 Gauss)

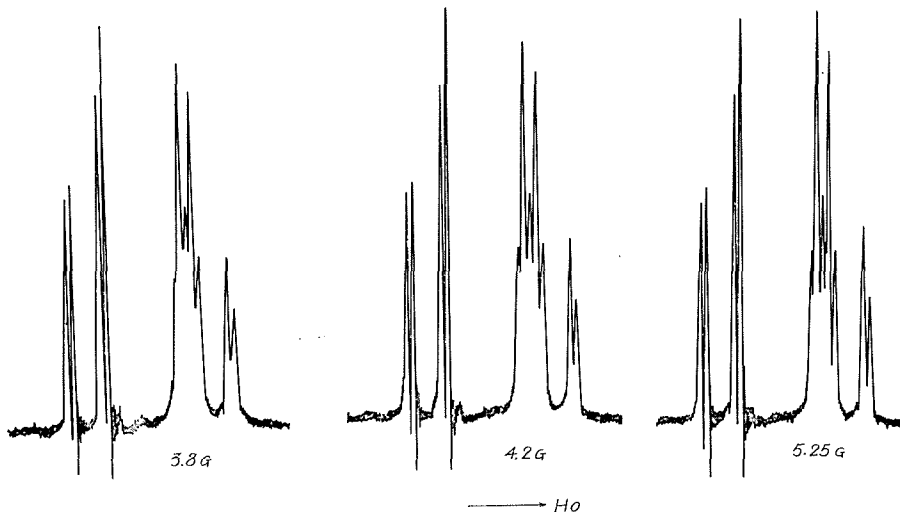


第7図 (a) 第2 $r$ - $f$ 場  $H_2$  の強度変化 (共鳴周波数は  $74,333.852 \pm 15$  cps. 試料はホルムアミド)

とは、二重共鳴の実験より  $N$  核の共鳴周波数を正確に決定することが出来ることを示している<sup>27)</sup>。但、この場合に次節で述べる第 2  $r$ - $f$  場  $H_2$  の設定条件は中間の強さ程度である。何となれば、 $H_2$  の強度があまり大きいと共鳴点の付近でも decoupling が生じ、正確な共鳴周波数を知ることが出来なくなる。即ち、出来るだけ少い  $H_2$  でスペクトルの周波数による変化が最も顕著になる点はその共鳴周波数である。その値はホルムアミドで 4,333,852 c/s である。±10 cps 程度の  $\omega_2$  の変化では、スペクトルの形に変化を認めることが出来ない (此の図では  $H_2$  の設定は少し大きい) この方法で  $N$  核の共鳴周波数を求めれば、当然この程度の誤差はさげられない。しかし、この誤差は相対誤差としては ±20 cps 程度であり、 $N$  核の化学シフトの測定誤差より 1 桁よい。従って、この二重共鳴を利用して、異種核の化学シフトをよい精度で決定出来る可能性があることは興味深く、我々は生体高分子中の  $^{14}\text{N}$  の化学シフトについて適用を計画中である、

### 3-2 第 2 $r$ - $f$ 場 $H_2$ の強度とスペクトルに対する影響

$N$  核と共鳴する第 2  $r$ - $f$  場の強度が  $^{14}\text{N}$  核スピンの配向を 0 に平均化させるだけの十分大きな値でなければ decoupling は生じない。decoupling の条件は  $\gamma H_2 \gg J$  で与えられるが、具体的にどの程度の磁場を  $N$  核に加えたとき、上述の十分大きいという条件が成立するかについては何も知らない。従ってこの場合も経験的に decoupling に必要な第 2  $r$ - $f$  場の強度を求めて見た。第 7 図 (a) は第 2  $r$ - $f$  場の強度を変化させたときのスペクトルを示す。始めは強度を増加する程スペクトルの分解が進んでスペクトル強度も増加している。此の場合も装置の分解能は十分な値に設定していない。この図の結果と Piette, Ogg らのスペクトルを比較すれば彼等は  $N$  核に十分な強度の  $r$ - $f$  場を加えていなかったことが判明し、亀井も同様な点を指摘している<sup>9)</sup>。又或強度以上ではスペクトルの形はほぼ一定であり強度の効果は或る値で飽和する



第 7 図 (b) ホルムアミドの二重共鳴スペクトル、共鳴周波数  $4,333,852 \pm 15$  cps  
分解能を十分向上させて取ったスペクトル



傾向にある。(ここでは decoupling の意味についてのみ言及し他の効果例えば  $2\pi J > \gamma H_2 > 1/T_2$ 、  
 或いは  $\gamma^2 H_2^2 T_1 T_2 \sim 1$  の条件についてはふれない)此のスペクトル強度が最大になった時の第  $2r$ - $f$   
 場  $H_2$  の大きさが十分な decoupling を得るのに必要な強度と考えられる。もち論 decoupling  
 に必要な強度は各分子が異なれば少し変る可能性がありその具体的な例を知るために実験を進  
 んでいる。又此の際  $\omega_2$  は正しい共鳴周波数のごく近傍にあることが要求される。最もよい分  
 解能で  $H_2$  変化を見ると 5.25 Gauss でも解析可能なスペクトルが得られている。(第7図 b)

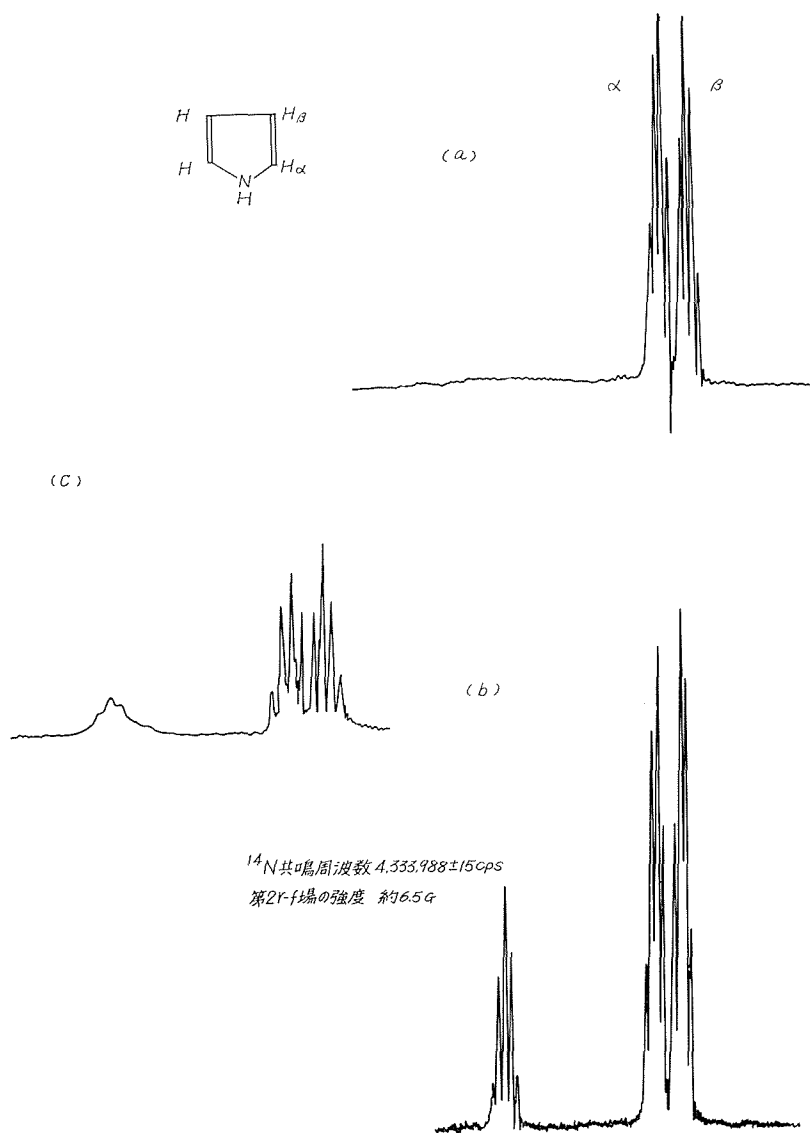
上述の二つの効果を考えれば、分解能がよく強度も十分な二重共鳴のスペクトルを得るに  
 は第  $2r$ - $f$  場の周波数、強度を夫々最適な条件に設定することが必要でありこの最適条件は先  
 験的には与えられず経験的に見出さねばならない。本報告に示した二重共鳴スペクトルは周波  
 数変化及び強度変化を除き、いずれも最適条件に設定して得られたものである。

### 3-3 ホルムアミド

ホルムアミドの通常の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを第8図 (a) に示す。低磁場側にアルデヒド  
 の水素核による二重線が観測され高磁場側には幅広いスペクトルが見られる。これはアミンの  
 水素核によるスペクトルと思われるが、微細構造は四極子緩和効果のために見ることが出来な  
 い。同じく (b) は 60 Mc/s の二重共鳴スペクトルである。第  $2r$ - $f$  場の共鳴周波数は  $4.333.852$   
 $\pm 15$  c/s で  $H_2$  の大きさは約 6 Gauss である。比較のために 40 Mc/s におけるブリッジ型  
 NMR によるスペクトル (c) と同じく誘導型 NMR によるスペクトル (d) を示す。本研究で得  
 た  $^1\text{H-}\{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴スペクトルはアルデヒド、及びアミンの二つの水素核の信号を完全に分  
 離しており、明らかに ABX 型として解釈出来る。此のスペクトルは他の二つのスペクトルよ  
 りも分解能、強度に於いて解析のしやすい形を与えており此の二重共鳴装置が十分満足すべき  
 ものであることを示している。

### 3-4 ピロール

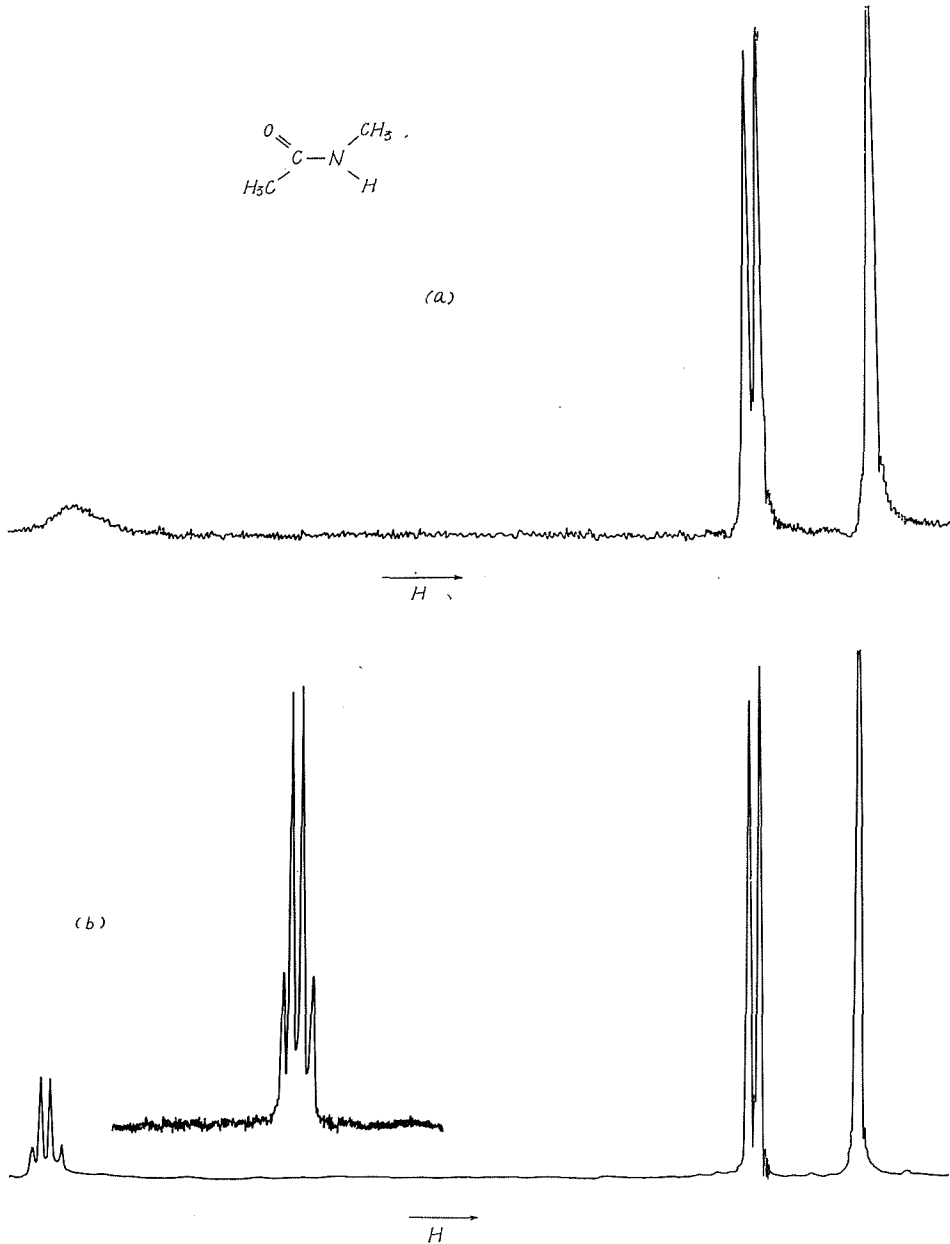
第9図はピロールの通常の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルである。高磁場側の微細構造は環の  $\alpha$  位  
 と  $\beta$  位にある水素核の分裂線を示しており、おのおの等価な四重線となって観測される。低磁  
 場側の N-H 信号は全く観測することが出来ない。わずかにベースラインが変化している。極  
 めて強い四極子効果を受けていると思われる。同図 (b) は 60 Mc/s で  $^1\text{H}$  を観測した二重共鳴  
 スペクトルである。 $H_2$  の強度は約 6.5 Gauss で、その共鳴周波数は  $4,333,988 \pm 15$  c/s である。  
 低磁場側に N に結合した水素核のスペクトルがきれいに出現した。その微細構造は五重線で  
 その間隔は等しく又その強度分布は二項分布に近い。Shoorely によって観測されたスペク  
 トルを同図 (c) に示す。此の二つのスペクトルより明らかな様に二重共鳴の観測が此の場合も十  
 分満足すべき性能を持っていることを示している。(c) と (b) を見ると高磁場側の  $\alpha$ ,  $\beta$  位の水  
 素核による分裂線の切れ込みが (c) のスペクトルに比べて幾分おとるのは試料の溶酸素による  
 常磁性効果によると思われる。本報告の試料は真空処理をしていない。ピロールのスペクトル  
 解析は三重共鳴法によって極めて明確に与えることが出来た。これについては別に報告する。



第9図 ピロールの (a)  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (b) スピンデカップリングスペクトル (60 Mc/s,  $21^\circ\text{C}$ ) (c) Shoorely (1958) のスピンデカップリングスペクトル (40 Mc/s).

### 3-5 N-メチルアセトアミド

N-メチルアセトアミドの通常の NMR スペクトルを第10図 (a) に示す。低磁場側のブロードなスペクトルが N-H の水素核で高磁場側の二重線は N-CH<sub>3</sub> の吸収線、最も高磁場側の単一線は C-CH<sub>3</sub> の吸収線である。N-メチルアセトアミドは常温で結晶しているので  $32^\circ\text{C}$  に昇温して二重共鳴の実験を行なった。同図 (b) に 60 Mc/s の二重共鳴スペクトルを示す。N-H



第10図 N-メチルアセトアミドの (a)  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (60 Mc/s, 30°C)  
 (b) スピンデカップリングスペクトル (60 Mc/s, 43°C)

の四重線は非対称に出現するが、温度を 43°C にすると対称性のある四重線が得られた。N-メチルを観測中に N-H の窒素に照射すると N-メチルの分裂線は切れ込みが深くなって分解能が増して来る。これは N-メチルの水素核がやはり  $^{14}\text{N}$  核の四極子効果によって線幅が広く出たためと考えられる。共鳴波数は  $4,333,825 \pm 20$  cps で  $H_2$  の強度は約 6 Gauss である。

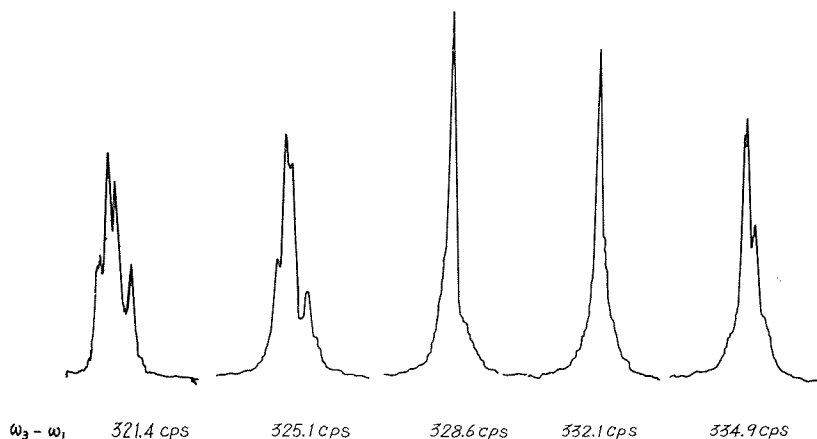
#### 4. 60 Mc/s $^1\text{H}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $\{^{14}\text{N}\}$ 三重共鳴の実験

##### 4-1 三重共鳴の実験操作

三重共鳴を行なうための実験操作を試料に N-メチルアセトアミドを用いて次のように行なった。試料の観測は NMR 共鳴信号の下側第一サイドバンドにより通常の分解能が十分得られる様にカレントシムで局所磁場を補正した。プローブヘッドにはあらかじめ温度調節した乾燥  $\text{N}_2$  気体を送風し試料温度等を一定にしてある。次に  $^{14}\text{N}$  照射用の  $r$ - $f$  発振器の出力スイッチを入れて  $r$ - $f$  場  $H_2$  の値が約 5 Gauss 程度の大きさに設定 (電流計の読みから) する。ここで周波数  $\omega_2$  を動かして  $^{14}\text{N}$  核の共鳴点 (化学シフト) を正確に求めた。N-メチルアセトアミドの N 核の共鳴周波数は下側サイドバンドで  $4,333,700 \pm 20$  c/s である。主サイドバンドの値は  $4,333,825 \pm 20$  c/s であるからその差は 125 c/s と得られた。これは同じ磁場に対する水素核のサイドバンド間隔 2 Kc/s とよく一致している。ここで標準試料 (我々は脱酸素処理した無水エタノールを用いている) と入れかえて  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  間のスピン decoupling を行なうために  $^1\text{H}$  共鳴用の  $r$ - $f$  場の強度を通常の観測よりおよそ 40 dB 増加して SD-20 B スピン decoupler に供給した。ここでブリッジの平衡を取り直し最適な  $H_1$  の値になる様にスピン decoupler の衰減器を調節し且分解能を確める。再び測定試料を入れて  $H_1$  の値を修正し  $^1\text{H}$ - $\{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴スペクトルが最適に観測される様にした。(此の場合第 2  $r$ - $f$  場  $H_2$  はその共鳴周波数  $\omega_2$  の値で固定して照射されている。) 此の状態では  $S/N$  の低下がやや認められた。又ブリッジの平衡はやや敏感になっている。三重照射を行なうには此のままスピン decoupler のオーディオ発振器を主サイドバンドに重ねて照射すればよい。

##### 4-2 三重共鳴に於ける周波数 $\omega_3$ の変化と N-H スペクトル

N-メチルアセトアミドの N-H の水素核スペクトルの四重線が N- $\text{CH}_2$  の 3 ケの水素核と



第 11 図 N-メチル・アセトアミドの三重共鳴スペクトル、N-H を観測し N-Me に照射  $\omega_3(^1\text{H})$  の変化 (下側サイドバンド使用)

のスピンの結合によるものならば N-CH<sub>3</sub> の水素核を第3の  $r-f$  場  $H_3$  で共鳴すると N-H の四重線は単一になるはずである。そこで水素核のスピンの decoupling のために  $H_3$  を飽和の影響のない値の大きさに固定して  $\omega_3$  を変化させながらその波形の変化を追跡した。第11図は三重共鳴に於ける  $\omega_3$  の変化を N-H の微細構造 (四重線) を観測して調べたスペクトルである。 $\omega_3 - \omega_1$  即ちスピンの結合を除くための2つのグループの化学シフトに相当する周波数を変化しながらオーディオ周波計でその値を読んだ。321.4 cps では N-H の四重線は変化していない。325 cps になるとスペクトル線の変化は顕著で N-H の水素核が二重共鳴の条件のもとで第3の  $r-f$  場の間接的摂動による効果を受け初めていることを示している。328.6 cps で N-H の信号は微細構造を完全に消失した単純線となりその強度は最大となった。面積強度は四重線のそれとほぼ等しい。此の周波数は丁度  $\omega_3 - \omega_1$  の化学シフトに相当しスピンスピン相互作用が十分 decouple したことを示している。332.1 cps に  $\omega_3$  を移動するとまだ単一純ではあるが明らかに信号強度の低下が認められ第3の共鳴点よりわずかに 3.5 cps シフトしたことを示している。 $\omega_3$  を 334.9 cps に変えると明らかに微細構造の出現が認められて来た。図で 328.6 cps の共鳴点のスペクトルに非対称性が欠けているのはブリッジの平衡が不十分で分散モードが少し混入したためである。

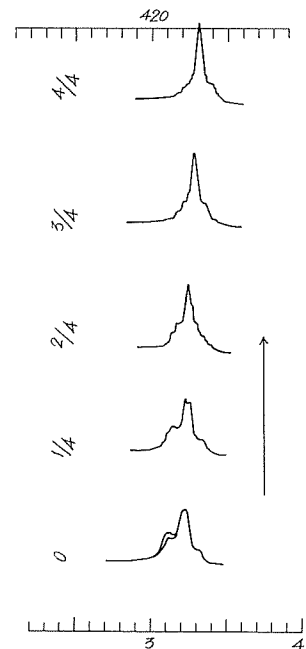
#### 4-3 三重共鳴に於ける第3の $r-f$ 場 $H_3$ の変化

第12図は三重共鳴時に於ける第3の  $r-f$  場  $H_3$  の強度の変化によるスペクトル線のシフトを示す。スペクトル線は外乱を与えずに記録するためにレコーダーの増幅度を下げた同じチャートの同じ磁場に手早く記録した。このため分解能等の補正はしていない。全記録時間は約1.5分である。第3の  $r-f$  場の強度はスピンの decoupler に組込んだ直線型の減衰器を5等分してその目安とした。明らかに  $H_3$  の強度が増すと  $\omega_3 - \omega_1$  は減少する効果が認められた。その値は磁場の drift を補正しても 1.5 cps に及んだ。これは Anderson 等の理論<sup>28)</sup> と定性的に一致する。

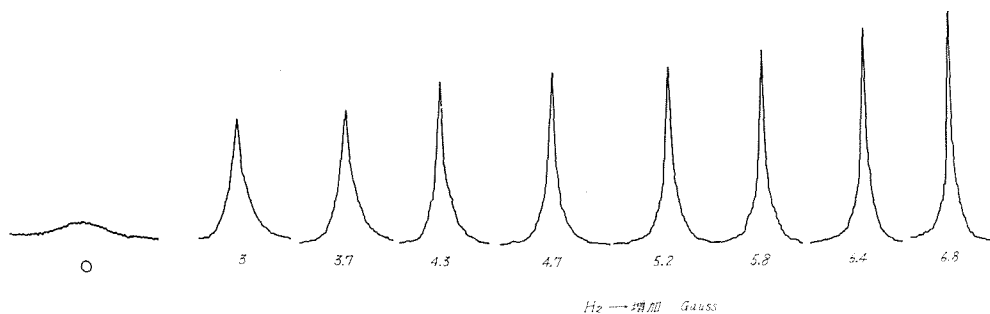
#### 4-4 三重共鳴に於ける $H_2$ の変化

第13図は三重共鳴に於いて N-メチルアセトアミドの N-H の信号が第2の  $r-f$  場  $H_2$  によってどのように変化するかを調べたものである。

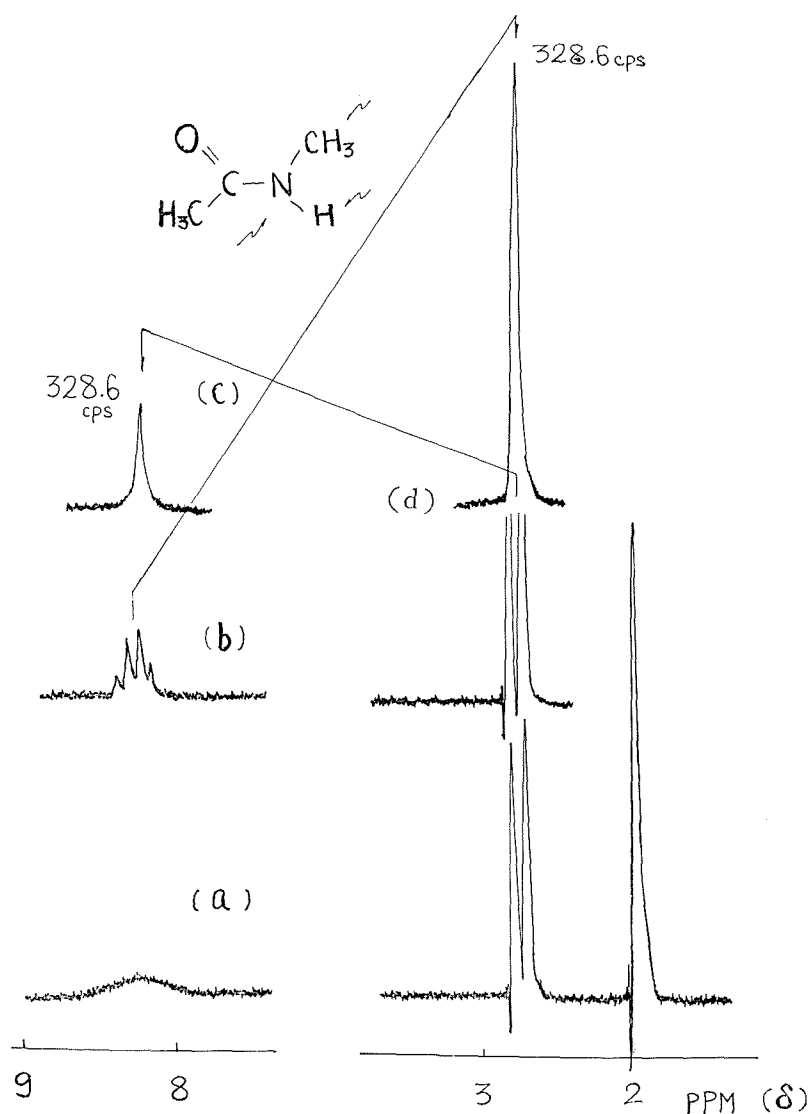
$H_2$  の強度が小さい時には単一線の線幅はブロードであるが、 $H_2$  の強度が十分大きい場合には単一線は鋭くなり明らかに  $H_2$  の効果を期待したければ十分満足するスペクトルが得られないことを示している。



第12図 三重共鳴における  $H_3$  の変化 (N-メチルアセトアミドの N-H)



第13図 N・メチル・アセトアミドの  $^1\text{H}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $\{^{14}\text{N}\}$  三重共鳴スペクトル N-H シグナルの  $\text{H}_2$  ( $^{14}\text{N}$ ) による変化 (下側サイドバンドで観測)



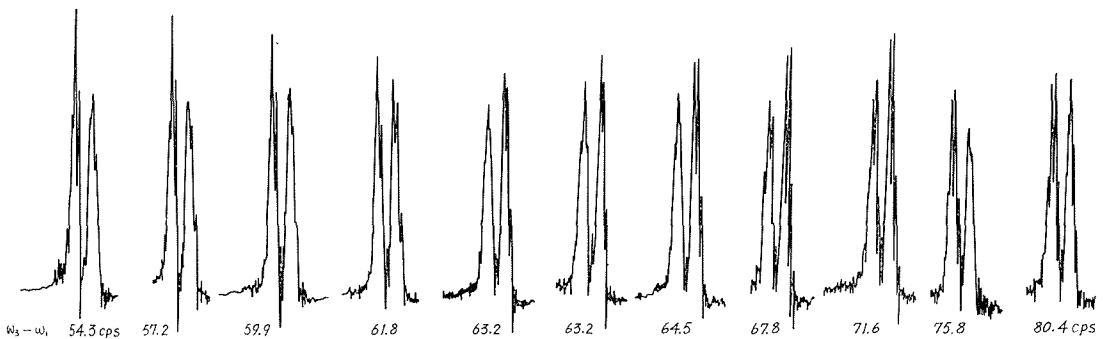
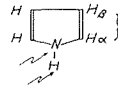
第14図 N・メチル・アセトアミドの三重共鳴スペクトル (a)  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (b) 二重共鳴スペクトルで N-H を観測 (c) 三重共鳴スペクトルで N-H を観測 (d) 二重および三重共鳴における N-Me スペクトル (60 Mc/s,  $32^\circ\text{C}$ )

#### 4-5 N-メチルアセトアミド

三重照射の結果をまとめたスペクトルを第 14 図に示す同図 (a) は通常のスペクトル (b) は二重共鳴スペクトル又 (c) は三重共鳴スペクトルである。矢印は観測系を示しその反対側に照射していることをあらわしている。ここで注意すべきことは N-H と N-CH<sub>3</sub> の周波数間隔 328.6 cps (液体) に  $H_3$  を与える時、N-CH<sub>3</sub> の二重線を  ${}^1\text{H}-\{{}^{14}\text{N}\}$  二重共鳴によらずに通常の  ${}^1\text{H}-\{{}^1\text{H}\}$  decoupling で行なっても単一線を与える。(かくれた核の化学シフトの決定法) しかし N-H の水素核信号は  ${}^1\text{H}-\{{}^{14}\text{N}\}$  二重共鳴の下でなければその微細構造とその変化を知ることは出来ない。

#### 4-6 ピロール

ここではピロールは下の様に第 2, 第 3 の  $r-f$  場を照射した。三重照射の手順は前節と同様に行なった。 ${}^1\text{H}-\{{}^{14}\text{N}\}$  二重共鳴の下でピロールの N-H スペクトルの微細構造を十分観測出来る様にしておく。磁場を変えて N-H の水素核に第 3 の  $r-f$  場  $H_3$  を照射して  $\omega_3-\omega_1$  を変えていった。第 15 図は環の  $\alpha$  及び  $\beta$  の位置の水素核の観測スペクトルが変化どの様に変化するかを示す。 $\omega_3-\omega_1$  が 63.2 cps のとき  $\alpha$  位の水素核スペクトルは四重線から三重線になっている。又 75.8 cps では  $\beta$  位の水素核スペクトルの構造は四重線から三重線に変る様子を示している。此の結果は Abraham 等の N-D 置換ピロールのスペクトル<sup>29)</sup> とよく一致する。N-H の五重線は環の水素の一方を decouple すると三重線に変化する。そのスペクトルはピロールの解析と共に報告する。



第 15 図 ピロールの三重共鳴スペクトル N-H に照射して  $\alpha$  及  $\beta$  水素を観測

## 5. 結 論

二つの異った二重共鳴を観測系を共通にすることによって行ない異種核を含む三重共鳴が十分満足すべき結果を得た。

水素核共鳴信号のサイドバンド成分の観測にはやや  $S/N$  の低下が認められた。

$\omega_3 - \omega_1$  の接近では 50 c/s によるビートの影響 (電源によると思われる) が大きかった。

高いラヂオ波周波数と低いラヂオ波周波数が共に 2 Kc/s 変調されているがその影響はまだ厳密に調べていない。

$^{14}\text{N}$  核照射用のラヂオ波周波数は周波数可変型水晶発振器を用いて極めて安定、正確に共鳴点を与えることが出来た。

第 2  $r-f$  場  $H_2$  の変化は一時的に試料の温度変化をもたらす。此のため平衡迄の時間中 (30 sec ~ 1 min 位) に測定するとスペクトルはシフトする。

高周波電流計の挿入によって decoupling に必要な  $r-f$  場  $H_2$  の強度はアミド、ピロールの化合物では約 5~7 Gauss 程度であることが判明した。

三重共鳴スペクトルの良否は個々の二重共鳴装置本来の性能によって左右される。即ちプローブヘッドの分解能、第 2  $r-f$  場  $H_2 (\omega_2)$  に寄生振動がないかどうか、又其の安定性、スピン decoupler の電源ハムの影響、及び  $\omega_3 - \omega_1$  の接近 (~10 c/s) によるビート妨害の除去、如何によって決まる。

## 6. 本装置の応用

本装置を用い或は基本として次の如き応用が考えられる。

1. 構造化学的問題の解明、核スピン  $I \geq 1/2$  の原子を含む分子の水素共鳴スペクトルの測定、スピン結合の決定、化学シフトの決定、条件変化を組合せた分子間相互作用等の考察。

2. 多重共鳴装置として、水素核のサイドバンドの 3 つを用いた  $^1\text{H} - \{^1\text{H}\} - \{^1\text{H}\}$  三重共鳴の装置との組合せによる核四重共鳴 (オーディオ発振器と減衰器を附加して行なうことが出来る)。第 2 コイルに  $^{14}\text{N}$  核以外の磁気核に共鳴する波を重ねた二重共鳴 (発振器の水晶と L を交換すればよい)。第 2 コイルに  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ , 或は  $^{11}\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}$  等の 2 つの共鳴周波数を重ねる多重共鳴。

3. 周波数掃引方式と組合わせて静磁場を固定し  $\omega_1$  又は  $\omega_2$  の掃引によるスペクトル線の変化からスピン相互作用、核緩和過程に関する情報を得ることが出来る。

4. パルス多重共鳴の実験を行なうことが出来る第 2 コイルにパルスを導入して水素核信号の変化から  $^1\text{H}$  の緩和機構が追跡出来る。

又水素核信号のサイドバンド成分にパルスを重ねて  $^1\text{H}$  核の緩和を調べる事が出来る。

本研究を行なう機会と援助を与えて下さった北大工学部伊藤光臣教授に深く感謝します。

また研究の当初より御指導頂き結果をまとめるについて討論と注意を頂いた同相馬純吉教授に感謝します。電気試験所の亀井裕孟博士には  $^1\text{H} - \{^{14}\text{N}\}$  二重共鳴装置につき有益な助言を頂いた。又長い期間に渡り周波数計を借して頂いた北大工学部電気工学科坂本三郎教授、工作

の一部を手伝って下さった神田勇一君に感謝します。

なお本研究は昨年東京で開催した国際 NMR 討論会に発表した論文 (索引 9) の中から装置に関する部分についてまとめたものである。

#### 文 献

- 1) Baldeschwieler, J. D. and Randall, E. W.: Chem. Rev. **63**, 81 (1963).
- 2) Shoolery, J. N.: Dissc. Far. Soc. **34**, 104 (1962).
- 3) Nageswara Rao B. D. and Baldeschwieler, J. D.: J. Mol. Spectr. **11**, 440 (1963).
- 4) Hoffman, R. A., Gestbom, B. and Gronowitz, S.: J. Mol. Spectr. **11**, 454 (1963).
- 5) Roberts, J. D.: Nuclear Magnetic Resonance, 80 (1959) McGraw Hill.
- 6) Piette, L. H., Ray, J. D. and Ogg, R. A.: J. Mol. Spectr. **2**, 66 (1958).
- 7) Shoolery, J. N.: This is NMR at Work, No. 50, Varian Associates, Palo Alto, Calif.
- 8) Kamei, H.: Japanese Jour. Appl. Phys. **4**, 212 (1965).
- 9) Shimokawa, S., Sohma, J. and Itoh, M.: Nuclear Magnetic Triple Resonance including Nitrogen Nucleous (Intern. Symp. on NMR Sept 3, 1965 Tokyo).
- 10) Itoh, J., Satoh, S.: J. Phys. Soc. Japan **14**, 851 (1959).
- 11) Baldeschwieler, J. D. and Randall, E. W.: Chem. Rev. **63**, 93 (1963).
- 12) Kamei, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1212 (1965).
- 13) Nelson, F. A.: NMR & EPR Spectroscopy, 84 (1960) Pergamon Press.
- 14) Hopkins, R. C.: Rev. Sci. Instr. **35**, 1497 (1964).
- 15) Pople, J. A., Schneider, W. G. and Bernstein, H. J.: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, 52 (1959) Mc Grow Hill.
- 16) 亀井: 電気試験所彙報, **28**, 591 (1964).
- 17) Abragam, A.: The Principles of Nuclear Magnetism, 530 (1961) Oxford Univ. Press, N. Y.
- 18) Sunner, B. Piette, L. H. Schneider, W. G.: Canad. J. Chem. **38**, 681 (1960)
- 19) 例えば, 藤原・中川・清水: 高分解能核磁気共鳴 (化学への応用).
- 20) Evans, D. H. and Richards, R. E.: Mol. Phys. **8**, 19 (1964).
- 21) Lauterbur, P. C.: Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 2, 489 (1962) Academic Press.
- 22) Kaiser, R.: J. Chem. Phys. **39**, 2435 (1963).
- 23) 坂野: 無線と実験, 1964年1月, 2月.
- 24) Anderson, H. L.: Phys. Rev. **76**, 1460 (1949).
- 25) Bloch, F.: Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
- 26) Schmidt, B. M., Brown, L. C. and Williams, D.: J. Mol. Spectr. **2**, 551 (1958).
- 27) Royden, V.: Phys. Rev. **96**, 543 (1954).
- 28) Anderson, W. A., Freeman, R.: J. Chem. Phys. **37**, 85 (1962).
- 29) Abraham, R. J. and Bernstein, J.: Canad. J. Chem. **37**, 1056 (1959).