

NMR 利用ガイド 2020 年度版

本資料は、NMR を適切に運用するために、以下の項目について説明するものとする。

1. NMR の測定法と設備
2. NMR の利用規則と注意事項
3. NMR の講習・ライセンス取得
4. 問い合わせ先
(付録) 新旧対応表

1. NMR の測定法と設備

◆ NMR 測定法 ◆

- NMR には様々な測定法があり、代表的なものを簡単にまとめると以下のようなものがある。本学では一部を除き利用可能となっている。

測定法	概要
<u>溶液 ^1H, ^{13}C NMR</u> (1次元)	化学シフト・スピンカップリングなどが隣接する原子に影響することを利用し、分子構造を決定
<u>溶液 2次元 NMR</u>	二種類の核種の相関スペクトル 1次元より相関が明らかになり、構造解析の信頼性が格段に向上
<u>溶液 タンパク NMR</u>	^1H , ^{13}C , ^{15}N 核の3つを用いた二次元・多次元 NMR タンパク質の構造を明らかにすることが可能 (同位体ラベル必須)
<u>溶液 多核 NMR</u>	^1H , ^{13}C 以外の様々な核種を用いて解析 ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P 核が代表的で、2次元 NMR も利用可能
<u>溶液 定量 NMR</u>	正確に秤量した標準試料を用いて、NMR シグナルから成分の定量を行う手法。精度良く測定するには専用の測定手順が必要。
<u>Dynamic NMR</u> <u>拡散 NMR</u>	分子運動を測定するための様々な手法 (1) 磁場勾配装置を用いて、分子の拡散係数を測定 (2) 緩和時間から分子の運動性・反応速度を評価 (3) 温度可変装置(VT)で配座交換などを確認 など
<u>固体 NMR</u> <u>半固体 NMR</u>	固体・半固体状態の試料を、 ^{13}C 核やその他多核で測定する方法 高速回転 (MAS) で測定するため、専用の装置が必要

◆ 本学の NMR 設備 ◆

- 様々な測定法に対応するため、センターにはいくつかの特殊な設備を備えている。詳細は管理者に相談すること。

機種	種類	プローブ - 測定核	測定法
DRX300	溶液	SEL: ^1H	1次元 (^1H)
ECX400	溶液	TH: ^1H - ^{19}F / ^{31}P - ^{15}N , ^{39}K GR: ^1H - ^{19}F / ^{31}P - ^{15}N	1次元 (2次元)、多核 拡散係数測定
DRX500	溶液	BBO: ^1H / ^{31}P - ^{15}N TXI: ^1H / ^{13}C / ^{15}N BBI: ^1H / ^{31}P - ^{109}Ag	1次元 (2次元)、多核 2次元・タンパク NMR 2次元
ECA500	溶液	TH: ^1H - ^{19}F / ^{31}P - ^{15}N , ^{39}K	1次元 (2次元)、多核
AV600	固体 溶液	各種固体プローブ BBFOp: ^1H / ^{19}F - ^{15}N TBI: ^1H / ^{13}C / ^{31}P - ^{15}N	固体 NMR 1次元・2次元、多核 タンパク NMR・その他

※ ~~DRX300~~、DRX500、AV600 は Bruker、ECX400、ECA500 は JEOL RESONANCE 社製。

※ 測定核は、チャンネルごとに「/」で区切っている。同じチャンネルに該当する周波数の核種は、2次元やデカップリングのときに同時に使用できない仕様になっている。

※ DRX500 は、オートサンプラーが付属していて、自動のサンプル交換に対応している。

※ DRX500 の TXI と BBI、AV600 の TBI と固体は、オートチューン/マッチに対応していないので、マニュアルにて調整する必要がある (赤字で示したプローブは機能付き)。

※ ECX400 (TH プローブ)、ECA500、AV600 は、グラジエントシムの機能を有する。詳細は別紙の「[NMR 測定および調整の種類と相談方法](#)」を参考にすること。

※ 拡散係数測定は、基本的にどの装置やプローブでも測定はできるが、試料の粘性や分子量が高くなると強い磁場勾配パルスが必要となり、専用プローブが必要である。高粘性試料の測定は、ECX400 の GR プローブのみが対応している。

- ブルカーのプローブ名は、以下の仕様となっている。用途に応じて使い分けるとよい。
接頭文字

BB: Double Resonance Broad Band (2ch 周波数可変プローブ)

BBF: BB 側 ch にフッ素核を追加したもの

TX: Triple Resonance CHX (3ch プローブ) X は何か一つの固定

TB: Triple Resonance CH-Broadband (3ch プローブ)

※ 3ch プローブは、3つの核種の相関スペクトルや、2核のブロードバンドデカップリング測定（専用の周波数フィルターが必要）に用いられる。

接尾文字

O : Observe (多核高感度プローブ)

O plus : マルチプローブ (^1H 、多核高感度プローブ)

I : Inverse (^1H 高感度プローブ)

※ 2次元、3次元測定は、O plus または I が望ましい。

- AV600 の固体プローブは以下の装置がある
 - 4mm ϕ CPMAS プローブ (汎用)
 - 4mm ϕ E-flee プローブ (バイオ系 3ch (CHN) プローブ)
 - 4mm ϕ 低周波プローブ (^{15}N 以下の周波数)
 - 2.5mm ϕ TriGamma プローブ (材料系 3ch プローブ)

◆ 試料管 ◆

□ 溶液

- 全て **5mm ガラスチューブ用**であるが、3mm チューブのスピナーローターもあるので使用できる (3mm 専用プローブを使用する場合と異なり感度は向上しないが、液量は減らすことができる)。この場合、同軸の二重管を使った方が分解能調整の面でよいこともある。
- 標準試料の液高は、4cm で調整している。液高さを合わせるとシムが合いやすくなる。ただし、グラジエントシムを使用する場合は、液高がずれていても調整しやすい。液高が 3.5cm 以下になるとロックがかからなくなることもあるので、極端に少なすぎないようにすること。
- 特殊チューブも使用できることがあるので、不明な点は相談すること。
対称形マイクロチューブ (シゲミチューブ)、**同軸チューブ** (二重管)、**高感度チューブ**、**褐色チューブ**、**テフロンチューブ**、**石英チューブ**、**ガス置換チューブ** など。
- メーカーは、**Wilmad LabGrass** (標準品)、**NORELL**、**シゲミ** のいずれかを推奨とする。(試薬メーカー各社等で扱いあり) 他のメーカーを使用してもよいが、加工精度に問題があり、スピナーローターや測定精度に適合しないことがある。
- チューブには **NMR** 周波数に合わせたグレードがある。下位グレードでも使用できないわけではないが、スピニングサイドバンドの増加や、シム不良などが起こることがある。また、エコノミータイプはガラスが厚く加工されているのに対して、高精度タイプは薄いため、測定感度に違いがある。

- **対称形マイクロチューブ**（シゲミチューブ）は、二重管のガラスでサンプルを挟む構造になっているので、溶媒とガラスの磁化率が近いことが重要になる。磁化率が異なるものを使用すると、境界面で磁場がゆがむので、極端にシムが悪くなる。必ず使用する溶媒に合わせたチューブを購入するか、磁化率が近いものを使用すること。

固体

- 4mm φ と 2.5mm φ がある。詳細は管理者に相談する。

2. NMR の利用規則と注意事項

◆ NMR 利用時間（共通） ◆

平日	9:00～16:30	通常利用
(夜間)	16:30～翌日 9:00（平日）	時間外利用
土曜日曜	金曜 16:30～月曜 9:00	許可制利用→時間外利用
祝日	前日 16:30～翌日 9:00	許可制利用→時間外利用

通常利用：

利用制限なし。ただし、以下の推奨事項がある。

- ◇ ECX400 は、特別な制限を設けないが、特殊な使用ルールがある（後述）。
- ◇ DRX500 は、オートサンプラーが付属しているため、複数サンプルの自動測定を必要とするときに利用するよう配慮すること。装置が古いため、延命措置としてなるべく ECA500 を使用すること。
- ◇ ECA500 は、平日のコアタイム（13 時～16 時半）に「1 時間以上」の予約を入れないようにすること（実験の都合があれば必須ではないが配慮が必要。学生実験や講習会は除く）。
- ◇ AV600 は、固体と溶液が併用であるが、詳しくは後述する。

時間外利用：

~~センターにおいては、通常は時間外利用申請書の提出が必要であるが、NMR は使用件数が多く、鍵の貸出しがないことが多いため免除する。~~

~~2 次元や ^{13}C 測定で積算を長時間かける場合、なるべく時間外を活用する。~~

2020 年 8 月より、時間外利用申請書は「大学連携研究設備ネットワークで予約可能な時間」以外に使用するとき提出することとなった。NMR は予約時間の制限を設けていないため時間外利用申請は不要である。

許可制利用：

~~土日祝日は、時間外利用申請書を事前に提出し、管理者の許可を取る（平日の 16 時半まで）。無許可で使用した場合、故障や災害などが起こったときに、センターは責任を負えないので注意すること。管理者が不在の場合は、センター職員に提出する。~~
~~ただし、固体 NMR 利用のみ、管理者の川村先生の対応となるため例外規定とする。~~

時間外利用の変更に伴い、廃止。時間外利用に準拠する。

◆ 特殊設備の利用期間 ◆

☆ ECX400

- THプローブ（一般用）と GRプローブ（拡散測定用）を交代で利用。
- 火曜日 11 時頃を境に、週交代。日時不定期的ため、詳細は大学連携研究設備ネットワークの「設備ニュース」画面から確認。
- GR を使用しなかった週があると、一週間予定がずれることがある。1 週間以上前から予約が必要な場合は、管理者に問い合わせる。



☆ AV600

- 固体 NMR と溶液 NMR でシェアしているため、利用するには管理者へ事前の打ち合わせが必要。
- 溶液は、特別に難しい測定のみ対応している。例) 濃度が薄い試料。特殊プローブを必要とする測定。最新のパルスプログラムが必要な測定。など。
- 予約は、1 研究室あたり最長 1 週間まで。次の利用者がいない場合に限り、利用を延長できる。

◆ 予約システム ◆

- 機器分析評価センターでは、大学間共同利用システムである大学連携研究設備ネットワークを用いて予約等を行うこと。
大学連携研究設備ネットワーク (<http://chem-eqnet.ims.ac.jp/index.html>)
- センターを利用するのにセンター利用申請が必要であるが、ネットワークシステムのアカウントは申請があっても登録されない。学生などのアカウント登録は指導教員の「会計責任者権限」のアカウントで行うので注意すること。
- ライセンス取得時には、事前にアカウントを取得し、なるべく当日までにシステムから

「利用資格申請」の作業を行うこと。ライセンス試験後、申請がなければ1か月後に試験の合格が取り消される。

- 予約をせずに設備を利用すると違反行為となるため、必ず予約をすること。また、名前貸しをして、他の利用者に単独で使用させると違反行為になる（予約者が立ち会えば違反ではない）。

◆ 安全上の注意 ◆

NMRは超伝導磁石を用いている。通常の利用では安全な設備であるが、対応を誤ると危険になることがある。

□ 漏洩磁場

- ✓ 磁石から常に磁場が漏洩しているが、漏洩磁場の安全管理区域として5 Gaussラインがある。装置の足元にトラテープで示しているので、近づくときは注意すること。
- ✓ 磁石が大きいほど磁場が大きいが、新しい装置は磁場が遮蔽された構造になっていて、漏洩磁場が少ない。（例. AV600: 中心から 0.7m、CMX400: 中心から 3.0m）
- ✓ 5 Gaussラインの範囲には、以下の物品を持ち込んではいならない。
キャッシュカード、心臓ペースメーカーなどの医療器具、時計（電子機器を含む）、身につけていない鉄製金属類（磁石に吸付くもの）

□ クエンチ

- ✓ 何らかの原因で超伝導状態を失うと、コイルの発熱が連鎖的に起こり、充填している液体ヘリウムが急激に気化し、噴出することがある。実際に立ち会った場合は、危険なので速やかに部屋から脱出すること。
- ✓ 人体機能の特徴として、酸素濃度の低い外気を一呼吸すると血中酸素の逆流現象が起こり、急激な酸欠症状に陥ることがある。最悪は死に至るので十分に注意すること。液体ヘリウムが噴出した場合は、凍傷にも十分に注意をすること。
- ✓ クエンチの要因は、地震（震度4～）による揺れ、鉄製品の接触、ヘリウム充填口の閉塞による内圧上昇、自然劣化等があり、日常的にも起こる可能性がある。
- ✓ 現在の磁石は安全機構があり下図のような破裂はほぼ起こらないが、危険であるという認識が必要。
- ✓ 各部屋には酸素濃度センサーがある。パトランプの点灯や警告メッセージが流れたときは、NMR室に入室しないこと。

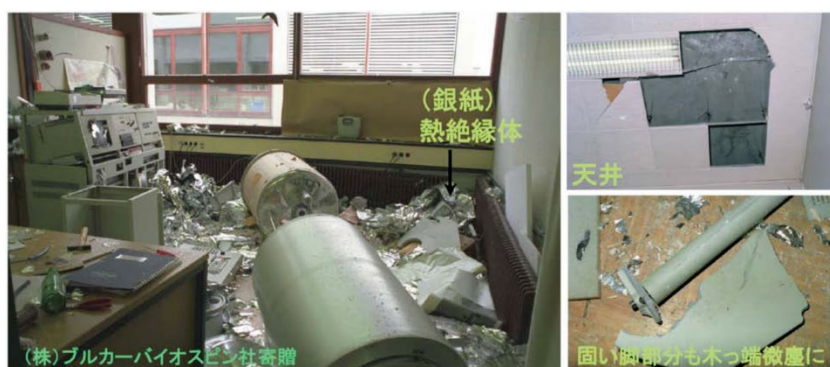


図4 1985年 スイスで夜中に起こった 600MHz NMR 磁石の爆発現場

□ 情報セキュリティ

- ✓ NMR 装置は、コンピュータウイルス対策システムが入っていないため、ウイルス等の感染に対して脆弱性がある。したがって、利用者の適切な対応が求められる。
- ✓ ECX400 および ECA500 (JEOL の装置) については、測定用の PC に据え付けてある「セキュリティ USB メモリ」を使用してデータの移動を行うこと。具体的には、【NMR 測定 PC】→【セキュリティ USB メモリ】→【ウイルスバスターが導入されている安全な PC】のように、仲介してデータを移動する。
- ✓ DRX500 および AV600 (ブルカーの装置) については、解析用の共有 PC を経由してデータを回収すること。USB メモリの使用は、解析用 PC について許可するが、測定用 PC については許可しない。
- ✓ 安全な PC については、個人の USB メモリなどを使用してもよいが、危険なウイルス等を持ち込まないよう、十分な配慮は怠らないこと。

◆ その他、注意事項 ◆

- NMR は使用後に使用簿を必ず記載すること（全ての機器に共通するが、特に）。管理者が月末に点検をすることがあり、目に余る状況の場合、注意や利用停止などの指導をする場合がある。
- 特殊な測定により長時間利用する場合は、他の利用者とのトラブルを避けるため、使用簿に測定内容を記載すること。（例、滴定実験で長時間、温度可変で複数点測定 など）
- 予約した時間が実際に利用して大幅に余った場合は、予約システム（大学連携研究設備ネットワーク）から余った利用時間の短縮を行うこと。遡っての短縮はできないため、終了直後の時間に設定する。

- ~~主日祝日は時間外利用申請が必要。申請をしていない場合、センターは災害・事故発生時等に一切の責任を負えない。止むを得ず使用する場合は、指導教員（研究室）に許可を受けた上で利用し、後日管理者に報告すること（指導教員不在時は許可できない）。~~
 - DRX500 は、本学の溶液 NMR 利用の中核となる設備であるが、老朽化が著しいため、可能な限り（研究を妨げない程度で）使用しない方が望ましい。ライセンス取得者を制限しているのも、それが理由であり、利用者側としても配慮すること。
-

3. NMR の講習・ライセンス取得

◆ 説明会およびセミナー ◆

種類	対象	内容
利用者説明会	新規利用者	センターの利用説明
基礎セミナー	主に上級クラス希望者	NMR の基礎
応用セミナー	主にエキスパート資格者	多核 NMR、二次元 NMR 等

- 利用者説明会（各装置合同）は、4～5 月に開催予定。センターの利用に関する説明を行う。
- 基礎セミナーは、年数回開催（5 月頃、希望により 10 月頃）。~~NMR の簡単な理論、化学シフト、スピンカップリングなどの基礎についての説明がある。~~→希望により実施は可能
- 応用セミナーは、希望により開催（不定期）。

◆ 講習会 ◆

- 講習会は「基本測定」に限り、ライセンス所持者が行うことができる。ただし、**熟練者が行うことを推奨**とする。
- ライセンス所持者がいない研究室に対しては、利用者からの希望に応じて開催。参加人数が少ないときは、利用者宛に募集の通知をすることもある。
- 「応用測定」は個別対応とする。概ね、「**立会い依頼分析**」として対応することが多い。

□ 講習の種類（溶液 NMR）

- 基本測定： ①ICON-NMR ②Topspin 1 (DRX) ③Topspin 3(AV600)
④Delta 4 (ECA500) ⑤Delta 4 (ECX400) ⑥オートサンプラー
- 応用測定： ①温度可変（高温・低温） ②プローブ交換
③二次元 NMR ④多核 NMR ⑤拡散係数測定 ⑥緩和時間測定
⑦NOE 法 ⑧No-D NMR ⑨STD-NMR ⑩pure-shift 法 他

詳細は別紙「[NMR 測定および調整の種類と相談方法](#)」を参照すること。

- ※ 基本測定の見習いは、オートサンプラー見習いを除き、ライセンス所持者が実施できる。
- ※ 固体 NMR は別途対応。

◆ ライセンス ◆

◇ クラス制度

DRX500 の対応が変更となったため、クラス制度は廃止。

◇ ライセンス有効期限（エキスパート資格）

- ライセンスは特例を除き、基本的に有効期限がないが、年度更新時のセンター利用申請が締切日までになかった場合は失効する（通常 4 月末まで）。
- 卒業・転勤・離職等から復学した場合は、ライセンス復活の個別対応があるので相談すること。
- 半期（9 月末、3 月末）ごとの調査で半期中に一度も利用がないと 長期間利用無しとして失効の対象となる（ただし、9 月または 3 月に相当する 半期末の月に試験を受けた場合のみ、次の半期までの猶予がある）。
- 一定期間に一定数以上（1 ヶ月に 5 回以上、3 ヶ月連続複数利用など）の利用があると、「エキスパート」資格が得られ、利用期間に応じたライセンスの失効期限が無くなる。
- エキスパート資格は DRX500 の取得条件。資格条件の有無は管理者に問い合わせるか、または NMR 室の掲示を参照すること。
- その他、本ガイドの規則において重大または高頻度の違反があれば、ライセンスの失効対象となる。不備がないように確認しておくこと。

◇ 試験

試験	対象	試験	対応機種
実技	測定操作 データの閲覧	ICON	DRX300 または-DRX500
		Topspin 1	DRX300 または-DRX500
		Topspin 3	AV600
		Delta 4	ECA500 (※)
		Delta 5	ECX400 (※)
解析	なし	なし	

※ Delta の数字はシステムバージョンであり、仕様が異なるため併用できない。
NMR 周波数の「4'00」と「5'00」とシステムバージョンが逆なので注意。

- 実技試験は、機種に応じて複数種類あり、装置のライセンスに直結している。利用者は、必要なものだけ取得する。
- 実技試験内容は、1H NMR の測定からデータを取り出すところまで、据付の手順書に準拠した作業を行い、管理者が採点する。可否はその場で判定し、不合格の場合は再試験となる。
- ライセンス取得時には、事前に大学連携ネットワークのアカウントを取得し、システムから「利用資格申請」の作業を行うこと。ライセンス試験後、申請がなければ1か月後に試験の合格が取り消される。
- ライセンスは原則として基本測定（講習の項を参照）に対して与えられる。応用測定にはライセンス規定や試験の規定がないが、必ず個別に管理者に相談し、その指示に従うこと。詳細は別紙「[NMR 測定および調整の種類と相談方法](#)」を参照すること。

☆ DRX500 試験 資格条件 まとめ

- ①. ECA500 のライセンスが取得済みであること（DRX500 または AV600 の利用集中を避けるため、受験するには ECA500 のライセンスが必要）。
- ②. 指導教員の承諾を得ていること。古い設備のため装置が故障すると復旧が困難になる可能性があることから、研究の遂行上、必要とされる場合のみ、利用の許可を出している。そのため、受験するには指導教員の許可が必要となる。
- ③. 実技試験： ICON および Topspin の両方。DRX300 を ICON で受けた場合は Topspin が、Topspin で受けた場合は ICON の取説受講が必要。
- ④. 解析試験： ~~緊急に装置の利用が必要な場合は、未提出でも仮ライセンスが発行される。提出期限は、半期（9月末、3月末）ごとの調査日まで。（ただし、半期末の月に仮ライセンスを取得した場合のみ、次の半期までの猶予がある）~~ 仮ライセンスの失効は、~~実技試験では復活しない~~。
- ⑤. 基礎セミナー： ~~解析試験の課題提出に有利になるため受講を推奨する。受講しなくてもライセンスは取得可能~~。
- ⑥. エキスパート資格： いずれかの機種のエキスパート資格が必要（機種・メーカーは問わない）。

4. 問い合わせ先

◆ 連絡先 ◆

溶液 NMR

担当者： 石原 晋次 （副担当 田中 陽一郎）

場所： 機器分析評価センター 107号室 技術相談室

連絡先： 内線 4408 メール [ishihara-shinji-fx□](mailto:ishihara-shinji-fx@ynu.ac.jp) （管理者不在時は [iac□](mailto:iac@ynu.ac.jp)）

□は、@ynu.ac.jp に置き換えてください。

※ ECX400 の GR プローブに限り、渡邊・獨古研究室の管理となっている。

固体 NMR

担当者： 川村 出 （代理 石原 晋次）

所属： 工学研究院

連絡先： 内線 4224 メール [kawamura-izuru-wx□](mailto:kawamura-izuru-wx@ynu.ac.jp) （管理者不在時は [iac□](mailto:iac@ynu.ac.jp)）

□は、@ynu.ac.jp に置き換えてください。

◆ メールングリスト ◆

<https://ml.ynu.ac.jp/mailman/listinfo/iac-kiki> （学内専用）

- 2018年度から、全機種共通のメールングリストへ移行している。登録は機器分析評価センターの利用申請に連動しているため、申請を行えば自動的に登録される。
 - NMR のみの情報を受け取る場合は、話題フィルタを設定すると変更することができる。
 - メールングリストでは、主に以下の配信を行う。
利用者登録、講習会、不具合連絡、技術情報提供 など
 - 重要なお知らせがあるため、ライセンス取得者は必ず登録すること。
-

付録： 新旧規則対応表

(2016年度)	(2017年度)
時間外利用申請提出 日曜日	時間外利用申請提出 土日祝日
時間外利用 未提出時の対応規定 なし	指導教員に許可を得た場合のみ
規定なし	特殊測定時（長時間測定）の使用簿記入
規定なし	予約システムで余った時間の短縮作業
NMR ガイダンス 受講必須	センター利用者説明会 受講 推奨
新規利用者の指導 上級または教職員クラス 必須	上級または教職員クラス 推奨
DRX500 ライセンス取得条件 基礎セミナー 必須	基礎セミナー 推奨
試験 実技 NMR ガイダンスに関する口頭試験	試験 実技 この資料と利用者説明会に関する口頭 試験
試験 データ処理&解析と帰属 実技と課題	試験 解析 課題
解析試験の提出期限 DRX500 試験前	DRX500 試験後、 半期末日 まで
利用資格・仮ライセンスの失効 3ヶ月利用なし	半期末日 の調査で失効

(2017年度)	(2018年度)
本学の NMR 設備 DRX300 1次元 (1H、13C)	本学の NMR 設備 DRX300 1次元 (1H、 13C) ECA500 追加 その他、説明を補足
NMR 利用時間	ルールを一部変更。 混雑時の長時間測定は夜間を使用。
注意事項	チューブの情報について追記 情報セキュリティについて追記

	その他、微調整
講習会	ECA500 追加に伴い変更 別紙の解説資料を追加
クラス制度	廃止
試験	新制度に伴い変更（解析試験の廃止等） 試験後の申請期限について追記
DRX500 試験 資格条件	新制度に伴い変更
メーリングリスト	共通メーリングリストへ変更

(2018年度)	(2019年度)
全般として	DRX300 廃棄に伴う規定の削除
YNU 機器利用支援システム	システム停止に伴う内容の削除

(2019年度)	(2020年度)
拡散係数測定	ECX400 の GR プローブに関する説明を追記
時間外利用申請書の提出	センターの時間外利用の規定変更に伴い、 提出不要に変更

(2020年度)	(2021年度)
クエンチ	パトランプによる警報機の記述を追記