

令和 6 年度 TC 論文

核磁気共鳴装置を活用した研究・教育支援活動

東京科学大学 TC カレッジ

物質分析系 TC コース(構造解析)

名古屋工業大学 技術部 瀧 雅人

第1章	緒論	
1.1	物質分析系 TC コース(構造解析)申請に至った経緯	1
1.2	核磁気共鳴装置に関する技術、技能、手法	2
1.3	本論文の構成	4
第2章	核磁気共鳴装置を用いた研究支援事例	
2.1	NMR PLATFORM 先端研究課題の利用支援	5
2.2	プロトンパルス NMR 装置の T_1 - T_2 相関測定	12
第3章	核磁気共鳴測定技術に関する人材育成	
3.1	Moodle を用いたオンデマンド利用講習の整備	18
3.2	NMR 装置担当技術職員の大学間連携を通じた人材育成	19
第4章	地域貢献活動	
4.1	機器分析技術講習会	28
4.2	地域貢献事業「名工大テクノチャレンジ NMR 構造解析に挑戦！」の実施	30
第5章	まとめと展望	32
5.1	第 2 章まとめ	
5.2	第 3 章まとめ	
5.3	第 4 章まとめ	
5.4	今後の展望	
	参考文献	33
	研究支援業績	36
	謝辞	39

第1章 緒論

1.1 物質分析系 TC コース(構造解析)申請に至った経緯

筆者は 2007 年に名古屋工業大学(以下本学)に技術職員として採用され、学内外共用の核磁気共鳴(NMR)装置の保守管理、依頼測定、測定指導を担当することとなった。以来、現在に至るまで NMR 装置担当である。

2013 年からは、NMR 装置の維持管理に欠かせない液体ヘリウム、液体窒素の供給、管理業務を副担当として兼務することとなった。

配属当初の担当装置は、300MHz 溶液 NMR 装置 2 台、400MHz の溶液・固体兼用 NMR 装置 1 台で、トラブル対応と学内依頼測定の対応が主業務だったが、2010 年に 400MHz 溶液 NMR 装置および、極低温検出器を備えた 500MHz 溶液 NMR 装置、2014 年に 600MHz 固体 NMR 装置、2015 年に 700MHz 溶液 NMR 装置の導入に携わった。この間に配属当初にあった 3 台は廃棄となっている。装置の導入にあたり、運用ルールの策定、マニュアル整備、新しい測定手法の習得を行った。2023 年からは緩和時間測定専用の常伝導磁石のプロトンパルス NMR 装置の管理、依頼測定、測定指導も担当することになった。

また、装置の学内外への共用が推進され、年々、学外依頼の比率が高まってきており、NMR 測定において、高磁場・高感度装置や、測定目的に応じた専用検出器の導入に伴い、特殊測定、解析技術、クオリティの高いスペクトル、データの解釈が求められるようになった。

そんな中、東京工業大学(以下東工大)は令和 2 年度先端研究基盤共用促進事業(コアファシリティ構築支援プログラム)の採択を受けて、コアファシリティ構築支援事業^[1]の一環として「東工大 TC カレッジ構想」を立ち上げた。令和 2 年度は研修プログラム開発、令和 3 年度に TC カレッジを創設し、創設初年度は東工科大学内者のみの受講だったが、令和 4 年度より学外者の受け入れを開始した。

これを受け、さらなる NMR 測定・解析技術の向上、NMR 測定以外の化学分析・構造解析に関する知識・技術の習得を行い、高度技術系専門人材となるために TC カレッジ物質分析系 TC コース(構造解析)の申請に至った。

TC カレッジ物質分析系 TC コース(構造解析)を受講する過程で、NMR 装置以外の化学分析手法の知識・技術を得ることができ、また、他大学の技術職員、教員、メーカー技術者と人的ネットワークを形成することができた。TC 取得後は、ここで得た知識・技術・人的ネットワークを活かし、NMR 装置だけでは解決できない課題に対して、他の分析装置・分析手法を提案できるような技術支援人材となることを目指す。

1.2 核磁気共鳴装置に関する技術、技能、手法

名古屋工業大学産学官金連携機構設備共用部門が所有し、筆者が管理する分析装置を以下にまとめる。ここに挙げる装置について、筆者が利用方法の指導、トラブル対応、液体ヘリウム充填を担当している。これまでに学内依頼測定、学外受託試験で行ってきた測定技術、解析技術についても記述する。

(1) 400MHz 溶液 NMR 装置(図 1-2-1)

学内共用の溶液 NMR 装置であり、 ^1H 測定、 ^1H - ^1H COSY 測定、 ^{19}F 測定、 ^{31}P 測定といった数分で測定が終わるものについて対応している。また、重水素化していない溶媒を使用した自動測定(No-D 測定)にも対応している。

(2) 500MHz 溶液 NMR 装置(図 1-2-2)

^{13}C , ^1H 専用の高感度検出器(プローブ)を備えた、学内外共用の溶液 NMR 装置である。プローブ内部に極低温ヘリウムガスを循環させて冷却し、ノイズの原因となる熱雑音を抑えることで超高感度を実現している。 ^{13}C は天然存在比では約 1%しか存在しないため、信号を得るためには長大な測定時間を要するといわれている INADEQUATE 測定が天然存在比で測定可能な装置である。NUS(Non-Uniform Sampling)法にも対応しており、NUS 法を適用することで、INADEQUATE 測定を含む各種二次元測定が通常の 1/4~1/2 の時間で測定可能である。

(3) 700MHz 溶液 NMR 装置(図 1-2-3)

学内外共用の溶液 NMR 装置であり、通常が多核種プローブに加え、低周波核対応の 10mmφ プローブを備えている。低周波核はこれまでに ^{95}Mo , ^{183}W の測定実績がある。



図 1-2-1 Bruker 社製
AVANCEIII Nanobay
400MHz 溶液 NMR 装置



図 1-2-2 Bruker 社製
AVANCEIII CryoProbe
500MHz 溶液 NMR 装置



図 1-2-3 日本電子社製
JNM-ECZ700R
700MHz 溶液 NMR 装置

(4) 600MHz 固体 NMR 装置(図 1-2-4)

6本のプローブを備えている学内外共用の固体 NMR 装置であり、測定方法、測定目的、試料に合わせて最適なプローブを選択し、利用者に提案、依頼測定に対応している。所有プローブと過去の測定事例を表1-2-1 にまとめる。

表1-2-1 所有プローブと測定例

プローブ	サンプル状態	過去の測定事例
3.2mm プローブ	固体	^{13}C DDMAS測定と ^{29}Si multi-CPMAS測定 ^[2] を用いた加硫ゴムの定量分析
8.0mm プローブ	固体	^{29}Si single pulse 測定を用いた複合材料内における Si の化学状況の定量評価
1.0mm プローブ	固体	^7Li MATPASS 測定 ^[3] を用いた電池材料の構造解析
FGMAS プローブ	半固体	乳化物の高分解能 ^1H NMR 測定
GR プローブ	溶液・固体・気体	固体電解質の ^7Li 自己拡散係数測定
広幅プローブ	固体	縦緩和時間の温度依存性評価

(5) プロトンパルス NMR 装置(図 1-2-5)

プロトン共鳴周波数が 20MHz の常伝導磁石 NMR 装置でプロトンの緩和時間測定専用の学内外共用装置である。縦緩和時間(T_1)、横緩和時間(T_2)測定しか対応していなかったが、筆者がプログラムを作成し T_1 - T_2 相関測定^[4]が対応可能となった。

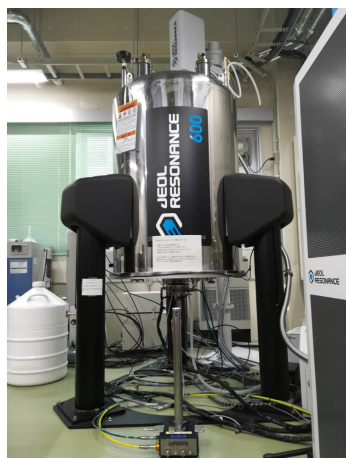


図 1-2-4 日本電子社製
600MHz 固体 NMR 装置



図 1-2-5 Bruker 社製
プロトンパルス NMR 装置

1.3 本論文の構成

本論文は東京科学大学 TC カレッジ「TC 論文審査について」^[5]に即して、以下の研究支援活動、人材育成、地域貢献活動から構成される。

第 1 章 緒論

TC カレッジ物質分析系 TC コース(構造解析)への申請に至る経緯と筆者が管理する装置の紹介とこれまでに経験した測定事例についても記述した。

第 2 章 核磁気共鳴装置を用いた研究支援事例

これまでに NMR 測定を通した研究支援活動の中から、共著および、謝辞記載があった論文の NMR 技術の活用事例について紹介する。

第 3 章 核磁気共鳴測定技術に関する人材育成

教育支援活動の事例として、コロナ禍における学内利用講習のオンデマンド化、大学間連携による NMR 装置担当技術職員の活動を通した教育支援、人材育成の取り組みについて述べる。

第 4 章 地域貢献活動

学外者を対象とした機器分析技術講習会の実施、核磁気共鳴装置を取り入れた高校生向け地域貢献活動「NMR 構造解析に挑戦！」の企画・実施について紹介する。

第 5 章 結論

まとめと今後の展望について述べる。

第2章 核磁気共鳴装置を用いた研究支援事例

2.1 NMR PLATFORM 先端研究課題の利用支援

文部科学省「先端研究基盤共用促進事業」である NMR PLATFORM(NMRPF)の先端研究課題利用^[6]に課題採択され、理化学研究所 900MHz 固体 NMR 装置を使用して ^{93}Nb 測定を実施した。

今回、筆者が先端研究課題の申請サポート、理化学研究所 900MHz 固体 NMR 測定を行った事例を紹介する。

2.1.1 NMRPF 先端研究課題について

NMRPF は先端的な NMR 設備と関連技術を共用する機関と NMR 関連技術・製品メーカーで形成された文部科学省「先端研究基盤共用促進事業」で、NMR 技術領域の拡大発展に寄与する利用課題や、最先端の NMR 装置を利用した先端のかつ新規の測定技術の開発、NMRPF 全体における測定技術の向上を目指した課題を先端研究課題として定期的に公募している。

2.1.2 経緯

本学早川知克研究室が実施している K , Na , NbO_3 (KNN) をドーピングした珪酸塩系ガラスの局所構造解析において、本学産学官金連携機構設備共用部門が所有する固体 600MHz NMR 装置・3.2mm MAS プローブを利用して ^{93}Nb 固体 NMR 測定を実施した^[7]が、 ^{93}Nb 核は四極子核(スピン量子数 $I=9/2$)であり、S/N 比が悪くブロードなシグナルだったため、論文査読者より高磁場 NMR 装置での測定を推奨された。そのため、理化学研究所の固体 900MHz NMR 装置・3.2mm MAS プローブ(図 2-1-1)の利用を提案し、NMRPF 先端研究課題への申請を行うこととなった。



図 2-1-1 理化学研究所 固体 NMR 装置

左: 900MHz 固体 NMR 装置

上: 3.2mm MAS プローブ

2.1.3 課題概要

早川研究室から提供いただいた測定試料は、K, Na, NbO₃ をドーピングした珪酸塩系ガラスであり、母ガラス SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ に対して KNN の配合比を変えた試料である。KNN は強誘電性、高い電気機械特性、高い光電気変換特性を持つペロブスカイト結晶であり、早川研究室では、これらの機能を有する新規な結晶化ガラスの作製方法を開発することを目指している。前述の通り、600MHzNMR 装置では低 S/N 比、ブロードなシグナルしか得られず、波形分離による配位構造の定量解析の際、誤差が大きくなる可能性があり、より S/N 比の高い、高分解能なシグナルを得るために 900MHzNMR 装置を使用した。

2.1.4 理化学研究所での測定までの流れ

筆者が実施した、課題採択から測定までの流れは以下の通りである。手続詳細は NMRPF ホームページ^[6]を参照いただきたい。

1. 利用日程調整

理化学研究所担当者から送られてくる施設利用アンケートに必要事項を入力し、理化学研究所生命機能科学研究センター生体分子動的構造研究チーム NMR 維持管理・共用促進チームの林文晶先生と利用日程を調整した。

2. 事前準備

測定内容について早川先生、早川研大塚喬仁氏と打ち合わせ、測定条件の確認を行った。測定試料数が多かったため、事前に本学で所有している固体 NMR 試料管に測定試料を詰めておいた。

3. 理化学研究所にて測定(2022年6月27日～29日 3日間)

900MHzNMR 装置への試料投入、試料回転、チューニングは林先生に補佐いただき、条件検討などの測定操作は筆者自身が行った。また、持っている試料管数(5 個)より、測定試料数(18 件)の方が多かったため、サンプリングツールを持参し、測定の合間に平行してサンプリングを行った。⁹³Nb MQMAS(Multiple Quantum Magic Angle Spinning)測定では、条件調整で林先生に多くのアドバイスをいただき、測定することができた。

4. 測定経過報告(オンライン)

2 日目に早川先生、大塚氏への測定経過報告を行うために、理研 BDR NMR 維持管理・共用促進チームの長島敏雄先生に初日にオンラインミーティングのセッティングをしてもらい、2 日目、画面共有で測定結果・経過画面を見せながら、オンラインで経過報告を行った。

5. 測定終了まで

当初 6/27～6/29 の 3 日間を想定していたが、⁹³Nb MQMAS 測定の条件検討に時間がかかったため、急遽、翌 6/30 午前 9 時まで利用時間を延ばしていただき、6/29 夕方から翌朝まで ⁹³Nb MQMAS 測定を実施した。2 回目(10/12～10/14)、3 回目(12/6～7)は初回に測定できなかった試料の ⁹³Nb MQMAS測定条件検討および、⁹³Nb MQMAS測定を実施した。

2.1.5 四極子核と磁場の関係

^{93}Nb は $I = 9/2$ の四極子核である。四極子核とは、 $I > 1/2$ の核のことで、 $I = 1/2$ の原子核(双極子核)とは異なり、電荷分布が球対称からずれるため、電場勾配が生じる。双極子核と比べて、四極子核がより高磁場な NMR 装置を必要とする理由は次のとおりである。

四極子核の電場勾配による相互作用は数 MHz にもおよぶ大きな相互作用で、静磁場とのゼーマン相互作用にも影響を及ぼし、線形を広幅化し、複雑なシグナルパターンを示す。しかし、四極子相互作用は静磁場の大きさに反比例して弱くなるため、高磁場装置で測定することは、磁場上昇による感度・分解能の上昇以上にメリットがある。

2.1.6 600MHzNMR 装置と 900MHzNMR 装置の single pulse 測定結果

図 2-1-2 に 600MHzNMR 装置と 900MHzNMR 装置で測定した結果を示す。どちらも同じ試料・条件(表 2-1-1)で測定した。600MHzNMR 装置で測定した際はブロードで S/N 比も悪いが、900MHzNMR 装置で測定することで、S/N の良いシグナルを得ることができ、感度・線幅ともに大きな改善が確認できた。

表 2-1-1 測定条件

パルスシーケンス	Hahn echo
試料管径	3.2 mm
試料回転数	20 kHz
積算回数	4096
繰り返し時間	0.5 s

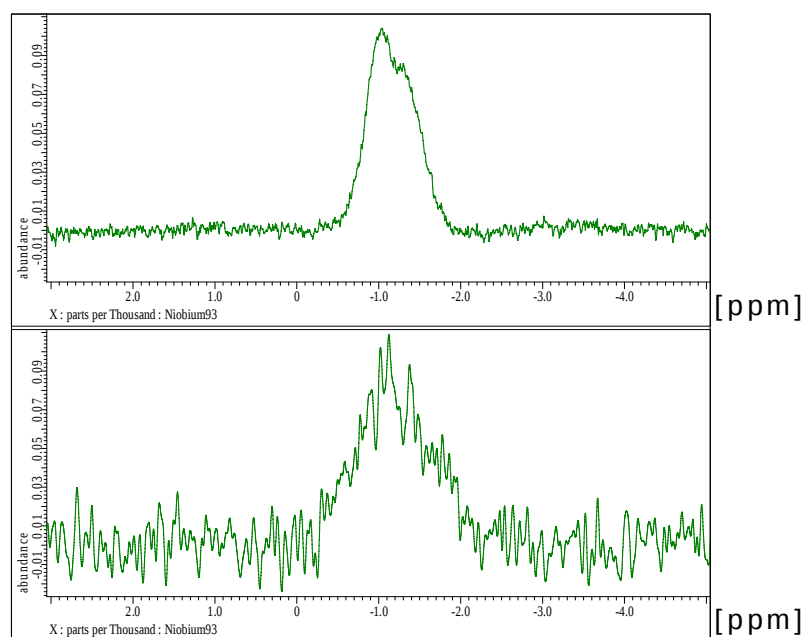


図 2-1-2 ^{93}Nb 固体 NMR 測定結果
(上:900MHz NMR 装置 下:600MHz NMR 装置)

2.1.7 ^{93}Nb MQMAS 測定について

^{93}Nb MQMAS 測定は、半整数スピンを有する四極子核の固体 NMR 測定において、等方スペクトルや各ピークの真の化学シフト、四極子相互作用の大きさ、非対称パラメータなどを求めるために用いられる2次元測定法である。多量子遷移を観測するため、対象となる遷移によって 3 量子遷移まで励起した磁化を観測する 3Q-MAS(3 量子遷移)法や、5 量子遷移まで励起した磁化を観測する 5Q-MAS(5 量子遷移)法といった測定法がある。

$I = 3/2$ の場合は 3Q-MAS 法しか使用できないが、 ^{93}Nb は $I = 9/2$ であるため 5Q-MAS 法で測定することが可能である。もし 5Q-MAS 法で信号が取得できれば、3Q-MAS 法よりも高分解能なスペクトルが得られるが、5Q-MAS 法は 3Q-MAS に対して著しく感度が落ちるため、今回は 3Q-MAS 法を使用した。パルスシーケンスを図 2-1-3 に示す。

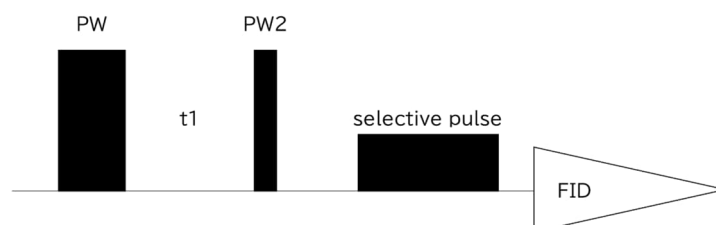


図 2-1-3 3Q-MAS パルスシーケンス

PW: 3 量子遷移パルス幅、t1: 展開時間、PW2: 90 度パルス幅、
selective pulse: 選択パルス、FID: データ取得

理化学研究所での ^{93}Nb MQMAS 測定を通して、測定のための条件検討において重要なポイントを知ることができた。以下にまとめる。

- 90 度パルス幅(PW2)ができるだけ短くなるようにアッテネータ値を下げる。下げすぎると装置破損の恐れがあるため、プローブのパワーハンドリング表を見て、今回は RF 出力を 9dB に設定した。
- selective pulse(選択パルス)のパルス幅は single pulse 測定時のピーク全体を励起できる幅が約 300kHz だったため、約 3.3us で設定した(図 2-1-4)。
- プローブリカバリーはできるだけ短く設定する。短くしすぎるとリングングが起こり、ベースラインがうねるので注意が必要であるが、日本電子社製 NMR 装置の場合、初期値が 20us になっており、長すぎるため、10us に変更し、single pulse 測定でリングングの有無を確認し、1us ずつ短くしながら測定を繰り返し、リングングが生じない最低値である 7us に設定した。

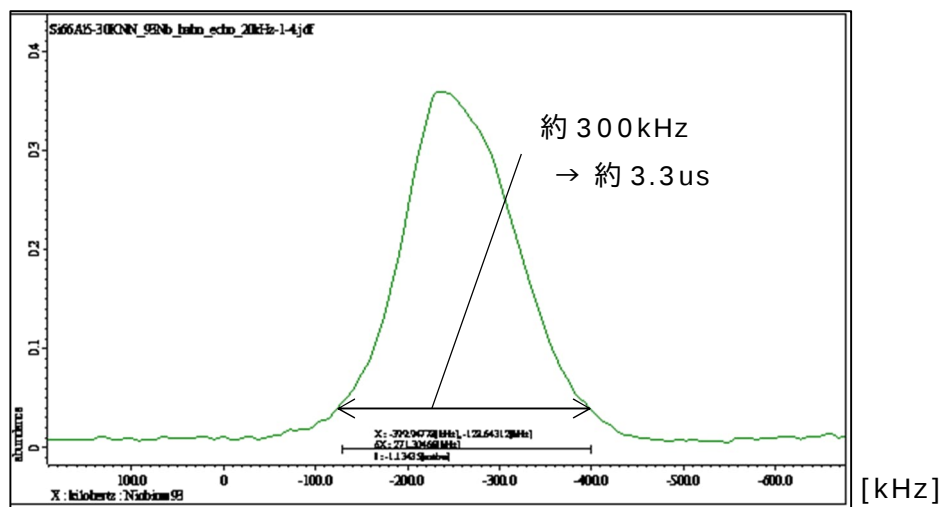


図 2-1-4 選択パルスの設定

2.1.8 ^{93}Nb MQMAS 測定条件検討

MQMAS 測定は図 2-1-3 に示した通り、3 つのパルスを使用するため、最終的な信号が最大強度となるようにこの PW(3 量子励起パルス幅)、PW2(90 度パルス幅)のパルス幅と selective pulse のパルス強度を調整する。条件検討は以下のように行った。

1. single pulse 測定で信号強度が最大となる PW2 を求める。
2. 90 度パルス幅を 3.3us に固定して、single pulse 測定で信号強度が最大となる selective pulse 強度%を求める。
3. 3Q-MAS 法の条件調整用パルスシーケンス(3qmas_z_setup.jxp)を用いて信号強度が最大となる PW を求める。
4. 3qmas_z_setup.jxp で PW2 を再調整する。
5. 3, 4 を繰り返して信号強度が最大となる最適値を求める。
6. 3qmas_z_setup.jxp で selective pulse の強度を再調整して信号強度が最大となるパルス強度%を求める。
7. 信号強度が最大となる 3 つのパルス条件の最適値が求まるまで、3 に戻って繰り返す。
8. 最適値が求まったら、本測定用パルスシーケンス(3qmas_z.jxp)を用いて測定する。

2.1.9 ^{93}Nb MQMAS 測定結果

以上のような条件検討を行い、S/N 比の良好な ^{93}Nb MQMAS スペクトルを得ることができた(図 2-1-5)。

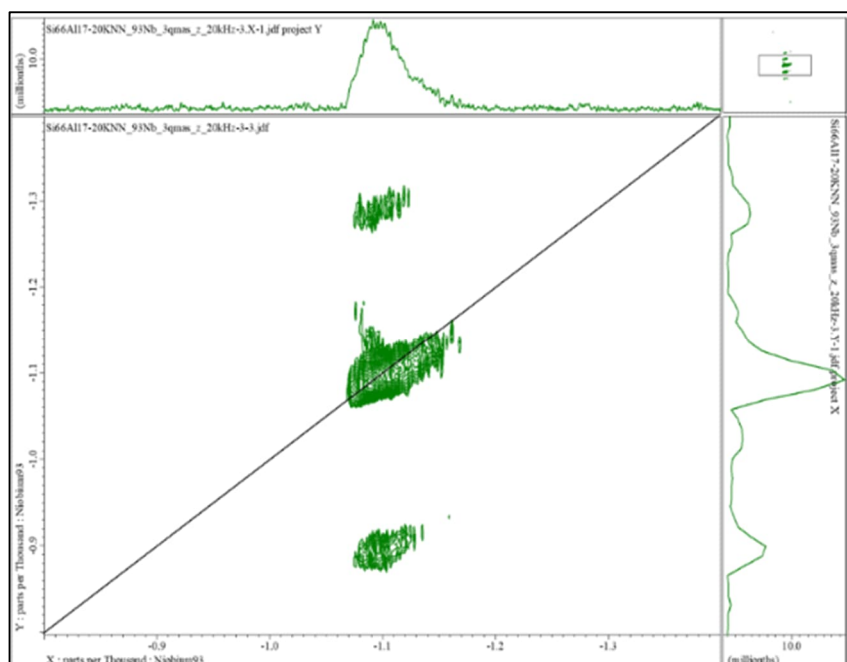


図 2-1-5 ^{93}Nb MQMAS スペクトル

2.1.10 苦労した点・得られたこと

single pulse 測定でパルス幅を調べている段階(2.1.8 項 1, 2)では、感度は single pulse 測定と同じだが、3qmas_z_setup.jxp での調整の段階(2.1.8 項 3 以降)に入ると、3 量子励起を行うため、S/N 比が極端に悪くなった。そのため、信号強度の大きさを判断するために積算回数を増やす必要があり、条件検討に非常に時間がかかった。

これまで MQMAS 測定は ^{27}Al 核での経験しかなく、メーカー提供の装置マニュアル通り測定すれば、それなりの結果が得られてきたが、今回のケースでは、 ^{27}Al 核より四極子結合定数が高い核種だったため、マニュアル通りでは最適な結果が得られなかった。MQMAS 測定の原理に立ち返って、パルスシーケンスのパルス一つ一つの意味、待ち時間の意味を考えて設定することで最適な結果を得ることができた。他の測定法においてもパルスシーケンスの中身を理解し、諸条件を設定することでより質の高い測定結果に結びつく、ということが再認識できた。

これまでは測定結果に良し悪しの判断について、依頼者・研究者任せにしてしまい、測定技術の向上のみに力点を置いていたが、測定前あるいは、測定と並行して関係論文の調査を行い、結果について解析、議論、さらなる改善につながる提案をできる技術職員でありたいと思った。

NMRPF 先端研究課題の活用を通して、学内設備だけでは課題解決に至らないケースも学外研究者の協力や学外研究設備の活用により解決につながる、そしてその橋渡しを行うことで研究に貢献できることが分かった。NMRPF の活用に限らず、広い視野で研究支援を継続

発展させていきたい。

2.1.11 成果

今回測定した試料に関する論文^[8]が出版されており、900MHzNMR 装置で測定したデータは使用されていないが、早川研では引き続き KNN をドーピングした珪酸塩系ガラスの構造解析と光学特性評価を進めていく予定であり、口頭発表 4 件^[9-12]で今回の NMR 測定データを使用した報告がなされている。

2.2 プロトンパルス NMR 装置の T_1 - T_2 相関測定

プロトンパルス NMR 装置は、核磁気共鳴現象を利用して物質中の水素原子核の縦緩和時間(スピン-格子緩和時間、 T_1)と横緩和時間(スピンスピン緩和時間、 T_2)を測定することができる装置である。プロトンパルスNMRの「プロトン」は、原子核にプロトン(陽子)1 個のみを含む同位体である軽水素を示している。

プロトンパルス NMR 装置の緩和時間測定を用いて、食品の油分量・水分量、粒径分布の評価、高分子材料の架橋量の評価、ナノ粒子の濡れ性と分散性の評価が行われている。今回、岩石、セメントペースト、食品などの多孔質材料中に含まれる液体の特性評価に用いられている^[13,14] T_1 - T_2 相関測定プログラムの作成を行ったので、測定事例について紹介する。

2.2.1 経緯

本学吉田亮准教授から技術職員が企画している学内イベント「機器分析コンシェルジュ」(図 2-2-1)を通して、セメントペーストのプロトン緩和時間測定について相談があり、参考文献^[15]を確認したところ、プロトン緩和時間測定専用のプロトンパルス NMR 装置を用いた T_1 - T_2 相関測定を行う必要があった。本学のプロトンパルス NMR 装置は参考文献^[15]に記載されているプロトンパルス NMR 装置とは異なるメーカーの装置で、 T_1 - T_2 相関測定プログラムがなく、測定者自身でプログラムを作成する必要があることが分かり、筆者が測定プログラムの作成を行うこととなった。



図 2-2-1 技術職員企画の学内イベント「機器分析コンシェルジュ」

2.2.2 緩和時間について

核磁気共鳴現象の緩和時間は T_1 と T_2 があり、 T_1 は、ラジオ波パルスによって励起された磁化の外部磁場と平行な成分が、エネルギーを放出して熱平衡状態に戻る過程を表す時定数で、 T_2 はラジオ波パルスによって励起された磁化の外部磁場と垂直な成分が、完全にランダムな状態になる過程を表す時定数である。

T_1 測定は Inversion Recovery 法、Saturation Recovery 法があり、 T_2 測定は緩和時間に応じて、Spin Echo (Hahn Echo) 法、Solid Echo 法、CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法がある(表 2-2-1)。

表 2-2-1 プロトンパルス NMR 装置で用いられる測定手法一覧

測定手法	パルスプログラム	緩和時間範囲	試料
T_2 測定	CPMG 法	2ms <	溶液・ゲル状・軟らかいゴム
	Spin Echo 法	1ms ~ 4ms	ゴム・やや軟らかい高分子
	Solid Echo 法	< 1ms	高分子・硬いゴム・硬い材料
T_1 測定	Saturation Recovery 法	> 100ms	結晶性高分子

2.2.3 測定評価用測定試料の検討

測定プログラム評価用の測定試料として、モレキュラーシーブ 3A、4A(以下、それぞれ 3A、4A とする)に少量の水を加えたサンプル(それぞれ 3A@H₂O、4A@H₂O とする)を用意した。モレキュラーシーブの細孔内に存在する水はモレキュラーシーブとの相互作用により、フリーの水とは異なる緩和時間を持つと予想し、水のみと 3A@H₂O、4A@H₂O について、予備測定として CPMG 測定を行った。

CPMG 測定で得られた横緩和減衰曲線を図 2-2-2 に、横軸を 0~100ms の範囲に拡大した曲線を図 2-2-3 に示す。水は緩やかな減衰を示し、単一成分であるのに対し、3A@H₂O、4A@H₂O は早い減衰と緩やかな減衰から構成されており、複数成分を持つことが分かった。これらについて最小二乗フィッティングを行ったところ、それぞれの T_2 は表 2-2-2 の通り、フリーの水は 3,122ms の長い T_2 であるのに対し、3A@H₂O は 513ms, 14.3ms, 1.94ms、4A@H₂O は 587ms, 1.57ms, 0.68ms の 3 種類の T_2 が観測された。3A@H₂O、4A@H₂O の 14.3ms 以下の短い T_2 成分について、 T_1 - T_2 相関測定を行うこととした。

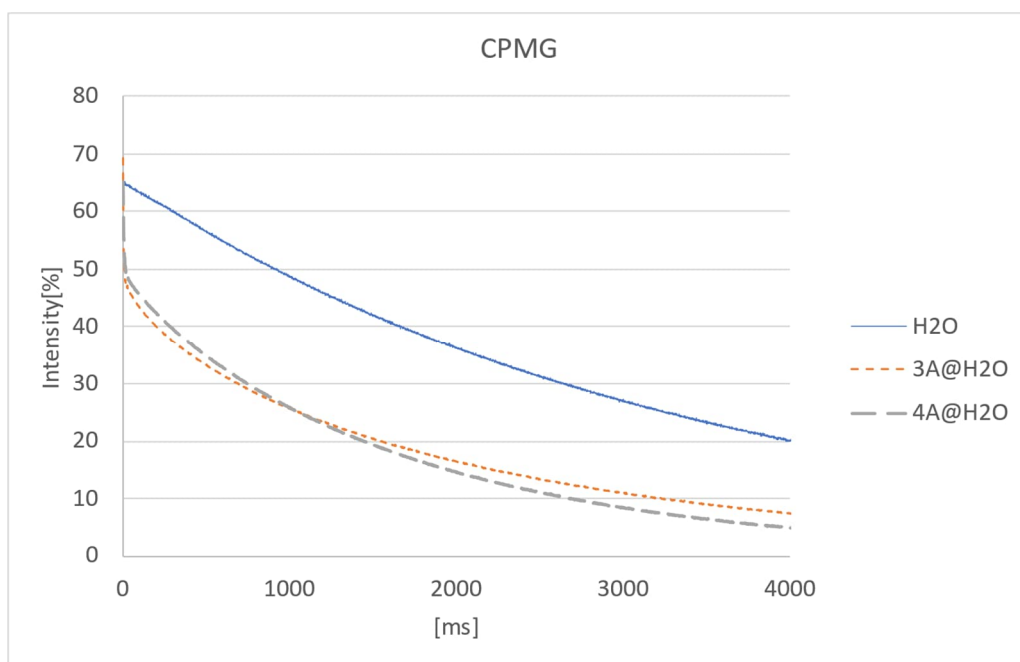


図 2-2-2 T_2 減衰曲線

青(実線): H_2O 、橙(破線): $3A@H_2O$ 、灰色(長破線): $4A@H_2O$

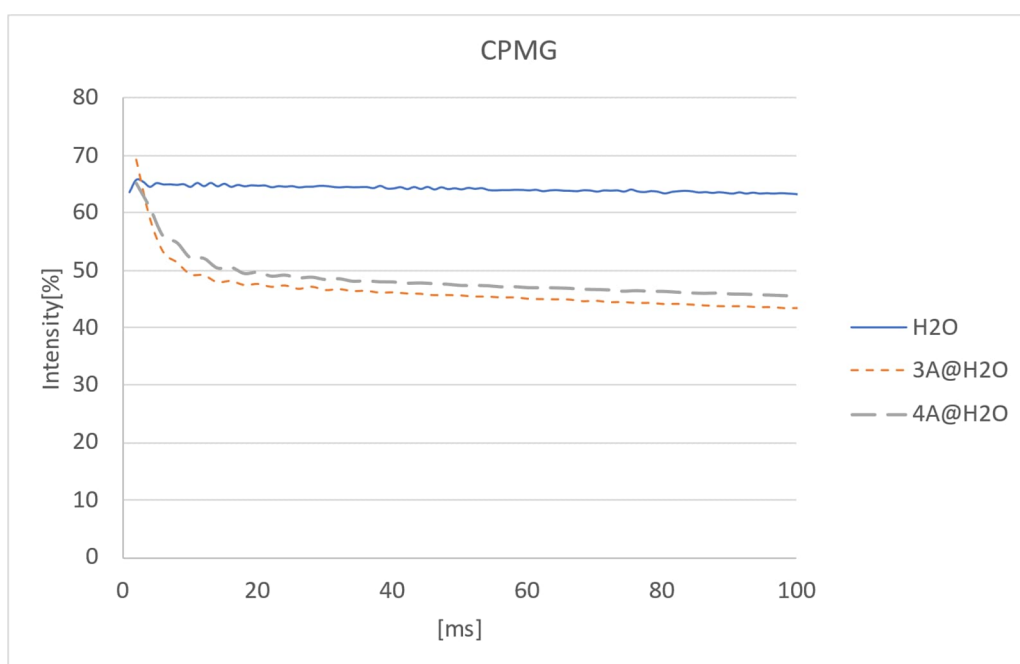


図 2-2-3 T_2 減衰曲線(0~100ms)

青(実線): H_2O 、橙(破線): $3A@H_2O$ 、灰色(長破線): $4A@H_2O$

表 2-2-2 最小二乗フィッティングによる各試料の T_2 (ms)

	成分 1	成分 2	成分 3
H ₂ O	3,122	-	-
3A@H ₂ O	513	14.3	1.94
4A@H ₂ O	587	1.57	0.68

2.2.4 T_1 - T_2 相関測定

今回作成した T_1 - T_2 相関測定プログラムは文献^[15]を参考に Inversion Recovery 法と CPMG 法を組み合わせた。作成した T_1 - T_2 相関測定プログラムを図 2-2-4 に示す。

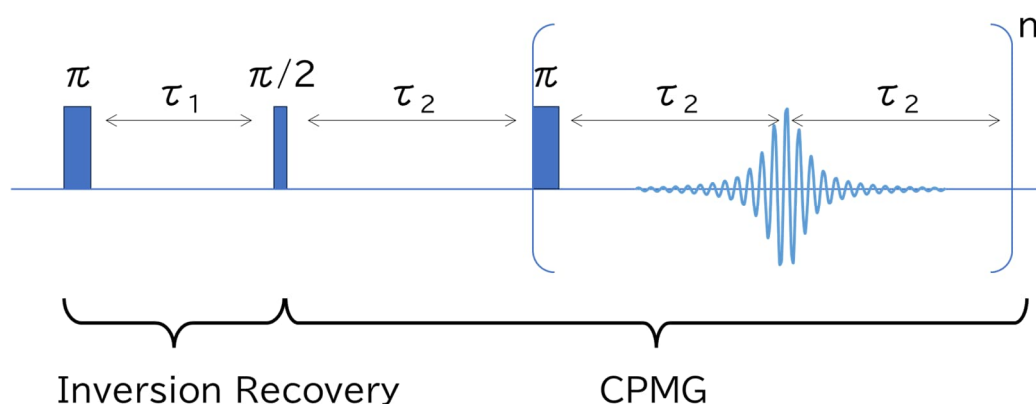


図 2-2-4 T_1 - T_2 相関測定プログラム

π : 180 度パルス、 $\pi/2$: 90 度パルス、 τ_1 : 磁化の回復時間、 τ_2 : スピンエコー回復時間、 n : 繰り返し回数

作成したプログラムが正しく機能しているか確認するために、3A@H₂O、4A@H₂O の T_1 - T_2 相関測定を行った。

90 度パルス($\pi/2$)、180 度パルス(π)はそれぞれ 2.88us、5.34us、Inversion Recovery の磁化の回復時間にあたる τ_1 は 40us~30.04ms までの間で 1.5ms 間隔で 21 点、CPMG のスピンエコー回復時間に相当するパルス間隔 τ_2 は 85.4us~17.08ms まで 85.4us 間隔で測定した。

測定後、Open Source 1D/2D Inverse Laplace Program(osilap)^[16]を使用し、2 次元ラプラス逆変換することで 3A@H₂O、4A@H₂O の T_1 - T_2 相関スペクトルを得た(図 2-2-5、6)。また、csv 形式で保存した測定データを osilap に適した形式へ変換する python プログラムの作成も行った。

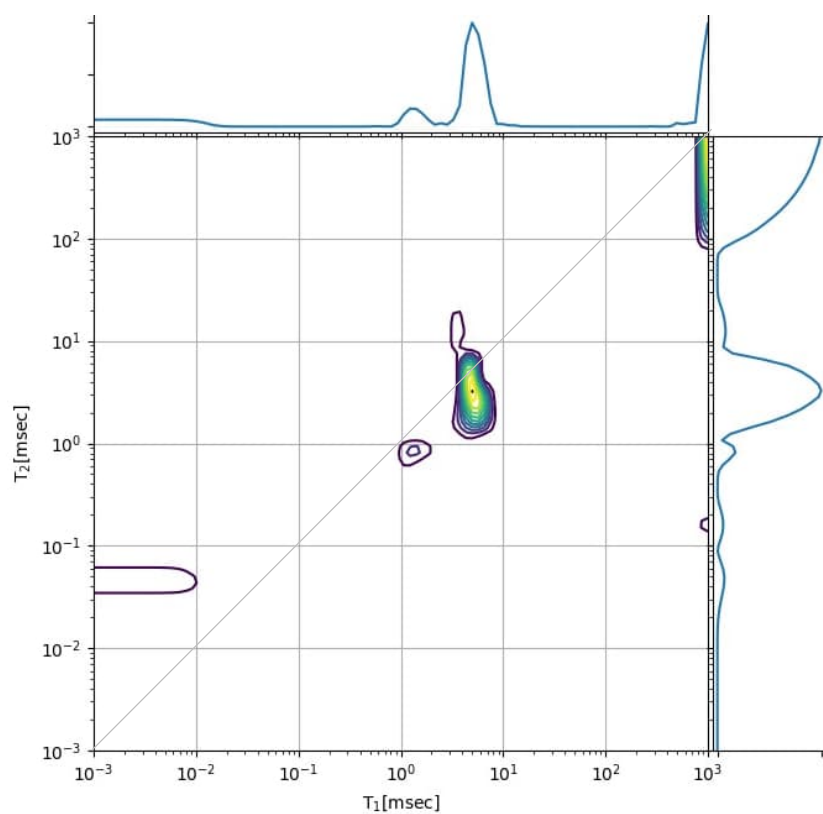


図 2-2-5 T_1 - T_2 相関スペクトル(3A@H₂O)

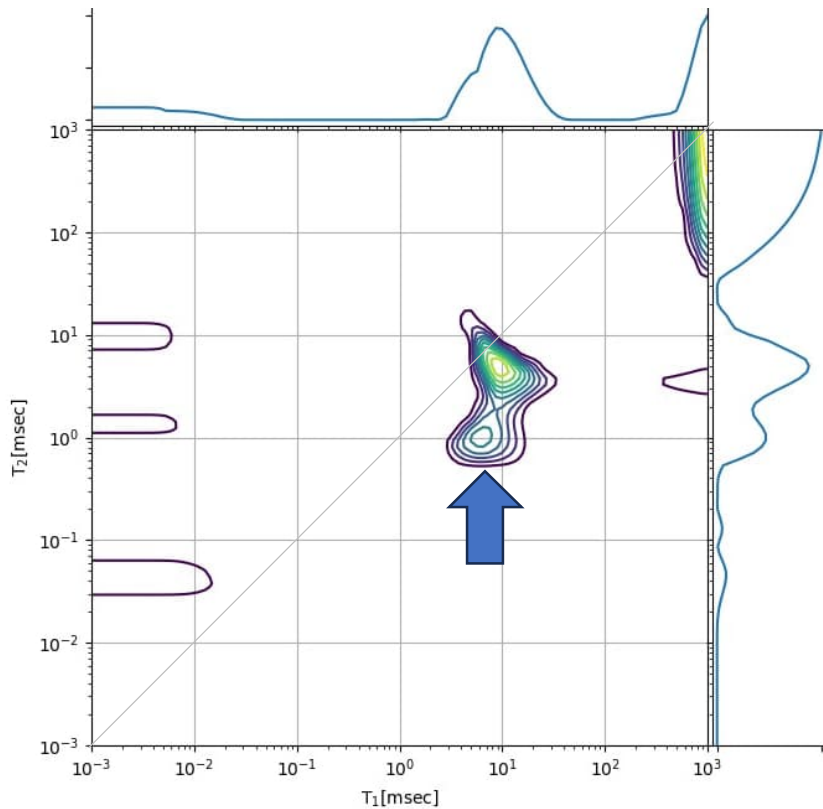


図 2-2-6 T_1 - T_2 相関スペクトル(4A@H₂O)

T_1 と T_2 は、共鳴周波数 ω と分子相関時間 τ_c の積の対数を横軸にしたとき、図 2-2-7 のようになることが知られており^[17]、分子運動が速い液体状態では、 T_1 と T_2 の値が一致し、分子運動が遅い固体状態では、 T_1 と T_2 の値が異なる。本実験の T_1 - T_2 相関測定では、 T_1 と T_2 の値がずれ始める図 2-2-7 中の網掛け部で示したあたりを観測している。

T_1 - T_2 相関測定の結果、3A@H₂O、4A@H₂O とともに近い領域の信号が得られているが、4A@H₂O は矢印で示した箇所に 3A@H₂O とは異なるピークが存在しており、細孔内に取り込まれた運動性の低い水が存在すると考えられる。

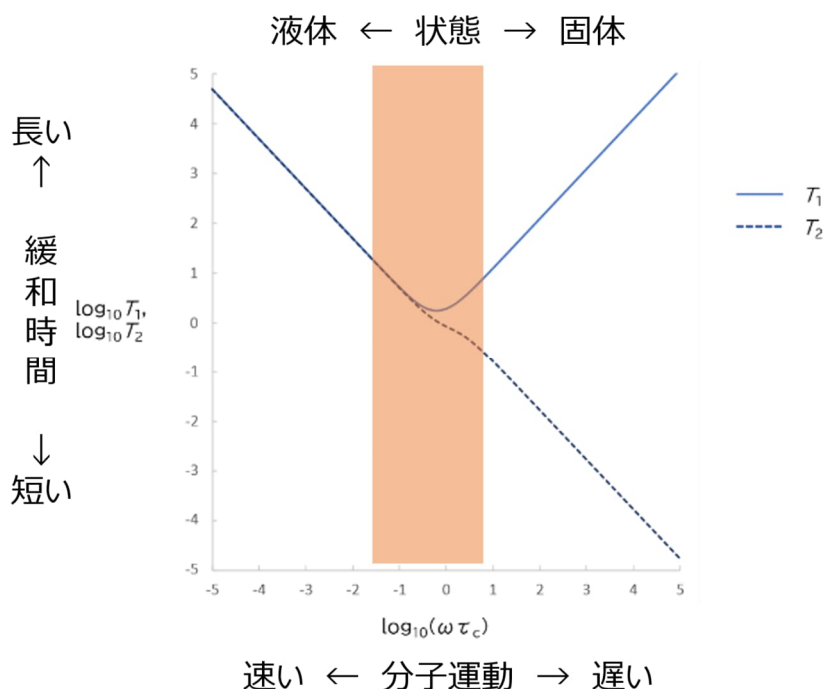


図 2-2-7 同核種の双極子相互作用による T_1 , T_2 の分子相関時間(τ_c)依存性
 ω :共鳴周波数、 τ_c :分子相関時間

2.2.5 今回の成果と今後の展開

今回作成したプログラムを用いて、吉田亮研究室の学生が測定を行い、まとめた結果について、令和 5 年度土木学会中部支部研究発表会において、筆者も共著者に加えていただいて「¹H-NMR relaxometry による T_1 - T_2 相関測定を用いた OPC ペースト硬化体の空隙構造の把握」という題で発表した^[18]。

測定プログラムの作成方法を習得したので、Inversion Recovery とより短い T_2 領域を観測できる Solid Echo 法を組み合わせた T_1 - T_2 相関測定プログラムや、Li イオンの運動性評価ができる固体 NMR 装置を用いた多核種の T_2 - T_2 相関測定プログラム^[19]の作成、利用を検討する。

第3章 核磁気共鳴測定技術に関する人材育成

3.1 Moodle を用いたオンデマンド利用講習の整備

新型コロナウイルス感染症の拡大を契機として、複数人が測定室に集う装置の利用講習会が実施できなくなったため、学内向けコンテンツとして、Moodle を用いたオンデマンド利用講習の整備を行った。コロナ禍が落ち着き、測定室での講習再開後も Moodle ページは維持・更新を行い、講習会後も随時利用可能にした。

3.1.1 溶液 NMR 装置利用講習

溶液 NMR 装置は 100 名以上の利用者がいるため、コロナ禍以前は溶液 NMR 装置を利用する約 30 研究室から代表者 1 名を集めて、指導者講習会として溶液 NMR 装置に関する安全教育および、実際の溶液 NMR 装置を用いた利用方法の説明を年に 1 回実施しており、例年 30 名程度で講習を行っていたが、新型コロナウイルス感染症の拡大により、多人数での対面での講習会を当面の間見送ることになり、オンライン講習会を計画した。それまでは溶液 NMR 測定室のキャパシティの都合から受講者は研究室代表者 1 名に限定していたが、オンライン講習会のメリットを活かし、対象者を溶液 NMR 装置利用者全員とした。

内容は、装置概要、安全教育については動画を作成し、予約方法、測定方法、データ処理用ソフトウェアのインストール方法については PDF を各自で確認し、利用することとした。

3.1.2 固体 NMR 装置利用講習

固体 NMR 装置は溶液 NMR 装置に比べて利用者が少なく、定期的に利用する研究室が 5 研究室程度であるため、定期的な講習会は実施せず、必要に応じてその都度、個別に対面で測定指導を実施してきた。しかし、長時間、測定室で測定指導を行うことを避けるために、固体 NMR 装置についても Moodle ページを作成した。

安全教育については、溶液 NMR 装置の講習資料を流用し、固体 NMR 装置特有の測定試料のサンプルチューブへのサンプリング、測定条件の設定方法、サンプル回転の事前確認、マニュアルでのチューニング等、溶液 NMR 装置にはない操作については、すでに操作手順書として文書マニュアルを整備済みだったが、自動化が進んでいる溶液 NMR 装置に比べ、操作手順が煩雑で注意事項も多く、熟読してすべてを把握して利用する利用者はいなかったため、すべて動画作成し、Moodle 上に公開した。

公開後に固体 NMR 装置利用者に通知し、新規利用者から個別講習の問い合わせがあった場合にも Moodle で事前に予習してもらい、初回のみ対面・短時間で補足説明を行うようにした。これまで初回講習のみでは測定方法を習得できず、利用者が慣れるまで、複数回立ち会っていたが、Moodle で予習・復習ができるため、講習時間を短縮し、立ち会う回数を初回の方に削減することができた。

3.1.3 プロトンパルス NMR 装置利用講習

2023 年度から担当することになり、Moodle ページを作成した。測定マニュアル、データ処理マニュアルのほかに、データ処理用のソフトウェアも Moodle 上からダウンロードできるようにした。

3.2 NMR 装置担当技術職員の大学間連携を通じた人材育成

3.2.1 NMR Club の設立

NMR Club は、NMR 装置担当技術職員である、東北大学 安東真理子、大阪大学 稲角直也、北海道大学 木村悟、東海国立大学機構 鳥居実恵、鳥取大学 水田敏史、および筆者が中心となり、2014 年 9 月より活動を開始した。

2024 年 12 月現在、35 機関、70 名の NMR 装置担当技術職員が参加しており、大学連携研究設備ネットワーク(設備 NW)、国立大学法人機器・分析センター協議会、NMRPF と連携して、「ネットワーク」「人材育成」「情報発信」をテーマに NMR 構造解析講習や、教員、技術職員やメーカー技術者による研修・講習会を実施している。

3.2.2 ネットワークの形成と活用

3.2.2.1 ネットワーク形成のための情報共有ツールの活用

学内に同様の技術・知識を持つ技術職員や教員がいない環境にある技術職員が技術力を向上させるためには、学外での研修・講習会の受講や、外部から講師を呼ぶ必要がある。しかし、この際に、そのような技術を持つ人とのつながりがない場合や、旅費・講習会受講費等の予算確保ができない場合は、自己研鑽でのみしか技術力を向上させることができない。

その解決策として、NMR Club では、メーリングリストを活用した保守管理や測定技術等、NMR 装置・NMR 技術に関する課題・問題を相談し合える場や大学・企業主催のセミナー情報を提供している。2023 年度からは国立大学法人機器・分析センター協議会が運用する Discord 内にも NMR Club のチャンネルを設け、より気軽に相談できる環境作りを進めている。

3.2.2.2 NMR PLATFORM 連携・人材育成利用

NMR PLATFORM「連携・人材育成」利用枠「NMR 担当技術職員ネットワーク(NMR Club)における高磁場 NMR 遠隔利用環境の構築(課題番号:PF21-05-001)」の採択を受け、理化学研究所 900MHzNMR 装置の遠隔測定を実施した。測定サンプルは NMR Club のメーリングリスト、Discord で募り、希望した機関の NMR 担当技術職員が本プログラムを構築した大阪大学稲角氏のサポートを受けながら、遠隔操作で測定を行った。この取り組みを通して、研究者と技術職員の新たなネットワーク形成の機会を創出することができた。これまでに実施した高磁場 NMR 装置遠隔利用実績を表 3-2-1 に示す。

筆者自身もこのプログラムを利用し、2.1 の研究支援に結びついた。また「高分解能 ^{13}C

NMR 測定によるビニル重合系高分子の立体規則性の解析(課題番号:PF23-01-060)」についても課題申請から測定までサポートし、論文投稿に至った^[20]。

表 3-2-1 NMRPF 遠隔利用実績

	開催日程	実施機関	サンプル提供機関
第1回遠隔利用	令和4年 8月	理化学研究所	大阪大学
第2回遠隔利用	令和4年 9月	理化学研究所	※東北大学 名古屋大学 名古屋工業大学 大阪大学 鳥取大学
第3回遠隔利用	令和5年 2月	理化学研究所	北海道大学 ※名古屋工業大学 大阪大学
第4回遠隔利用	令和5年 7月	大阪大学蛋白質研究所	東北大学
第5回遠隔利用	令和5年 7月	理化学研究所	北海道大学 ※大阪大学
第6回遠隔利用	令和5年 11月	理化学研究所	鳥取大学
第7回遠隔利用	令和6年 2月	理化学研究所	名古屋大学 大阪大学
第8回遠隔利用	令和6年 10月	理化学研究所	大阪大学

※印は「先端研究課題」へ発展

また、NMRPF を管理・運営している研究者を講師として、各機関における特徴的な NMR 測定技術を実習形式で習得することを目的とした講習会を実施した。

- 令和 4 年度(大阪大学宮ノ入洋平准教授、高速測定研修)
- 令和 5 年度(北海道大学相沢智康教授、メタボロミクス実習)
- 令和 6 年度(徳島大学右手浩一名誉教授、DOSY・拡散係数測定研修)

3.2.3 人材育成の取り組み

3.2.3.1 技術・知識の継承の機会創出

技術職員として大学の研究教育に貢献するためには、研究者の求めるデータを適切な装置・手法を用いて、高精度な結果を得ることができるよう、高度な技術を保有する技術職員となる必要がある。しかし、この際、一人職場であることが多い技術職員は、所属機関内で相談する相手がいない場合がある。この問題に対して、所属機関が学外技術者やメーカー主催の講習会を受講させることで技術力の向上を目指す、という解決策が考えられる。しかし、所属機関で受講費・旅費を確保できない、という課題もあるのが、現状である。

そこで我々は設備 NW と連携し、技術職員・メーカー技術者が講師となり、講師派遣型実地

個別講習、現地・オンラインハイブリッド開催型全体講習会、メーカー技術者による講習会を企画・実施した。

講師派遣型実地個別講習は、1 人職場である事が多い技術職員が装置メーカーの講習会に参加が難しい場合や日頃のメンテナンスも含めた研修の機会がない場合に実施しており、筆者は令和元年 9 月に岩手大学で岩手大学 NMR 担当技術職員 2 名に対して、溶液 NMR 二次元測定 of 個別研修を実施した(表 3-2-2、図 3-2-1)。

表 3-2-2 、講師派遣型実地個別講習 開催実績

開催日程	派遣講師名	開催機関
平成29年10月	稲角 直也	広島大学
平成30年 5月	稲角 直也	長崎大学
平成31年 2月	稲角 直也	九州大学
令和元年 9月	木村 悟	岩手大学
令和元年 9月	瀧 雅人	岩手大学



図 3-2-1 岩手大学溶液 NMR 二次元測定個別研修実施風景

技術職員による現地・オンラインハイブリッド開催型全体講習会では、各技術職員が得意とする技術について、講師となりコロナ禍以前は現地実習形式で、コロナ禍以降はオンライン配信も含めたハイブリッド型の講習会を開催した(表 3-2-3)。令和元年 8 月には、本学で NMR 基本講習会を実施し、講師を技術職員 3 名で分担し、筆者は「二次元測定の説明、メンテナンスについて」を担当した。この時の受講者は大学・高専の NMR 担当技術職員が 10 名だった(図 3-2-2)。

表 3-2-3 現地・オンラインハイブリッド開催型全体講習会 開催実績

開催日程	講師名	開催機関
平成29年 9月	稲角 直也	愛媛大学
平成30年 8月	戸所 泰人/稲角 直也	大阪大学
令和元年 7月	安東 真理子	東北大学
令和元年 8月	瀧 雅人/木村 悟 /水田 敏史	名古屋工業大学
令和4年 1月	安東 真理子	鳥取大学
令和4年 7月	鳥居 実恵	名古屋大学
令和4年10月	安東 真理子	東北大学
令和5年 1月	木村 悟/熊木 康裕	北海道大学
令和5年 7月	福士 江里	北海道大学



図 3-2-2 名古屋工業大学 NMR 基本講習会実施風景

メーカー技術者による講習会では、各メーカーにおける装置メンテナンス(Probe 清掃など)や装置導入時の利用講習(新規測定法など)を一般公開し、現地と Web でのハイブリッド形式で実施した(表 3-2-4、図 3-2-3)。

さらに、研究現場で併用される分析機器を相互理解することで、より高度な研究支援を行う人材の育成を目的として、他の分析機器との講習会コラボレーションを企画した。2023、2024 年度に「NMR&MS 相互利用講習会」を実施し、有機構造解析に必須の NMR 測定データと MS 測定データの解析手法について、それぞれ説明し、知識を共有した。一つの装置から得られたデータだけではわからないことを異なる装置から得られたデータで補う解析手法を学び、異なる装置を担当する技術職員間の連携強化の重要性を確認する場を提供することができた。

表 3-2-4 メーカー技術者による講習会

開催日程	講師名	開催機関
令和元年 8月	高橋 勝義/Bruker	名古屋大学
令和2年 1月	金子 大介/JEOL	北海道大学
令和2年12月	矢澤 宏次/JEOL	大阪大学
令和4年 5月	吉田 恵一/JEOL	WEB
令和5年 6月	鴨 修/JEOL	東北大学



図 3-2-3 北海道大学 NMR メンテナンス講習会実施風景

3.2.3.2 オンライン講習の活用促進「NMR 構造解析講習会」

本講習は「サンプル、装置コンディション、測定パラメータの最適化」「測定データの良し悪しの判断」「結果に基づき適切な提案を行う」という技術習得を目的として令和 2 年度より開催している。

参加者内で講師を持ち回りで担当し、所属機関の溶液 NMR 装置が利用可能である参加者へ、設備 NW 講習会開催費で購入した測定試料・重水素化溶媒・溶液 NMR 試料管を事前配布し、溶液 NMR 装置利用不可の参加者には講師担当者がゼミ開催前に Google ドライブ(情報セキュリティ対策のため ISMAP クラウドサービスリストより選定)へアップロードしたデータを利用して準備を行うこととした(図 3-2-4)。

アーカイブ資料(ゼミの動画や講習資料)は Google ドライブに保存されているので復習や新規参加者の振り返り学習に利用できる。また本講習の資料を静岡大学共同利用機器センターが学部生向けに分析機器の知識を深める目的で実施する分析マイスター制度の中の資料として利用したいとのご要望を頂き、第7～9回の資料を提供した。アーカイブ資料の有効活用により静岡大学共同利用機器センター技術職員の負担軽減、分析マイスター制度のプログラムの充実に貢献することができた。

これまでの開催実績を表 3-2-5 に示す。筆者は令和 3 年 2 月第 5 回を担当した。

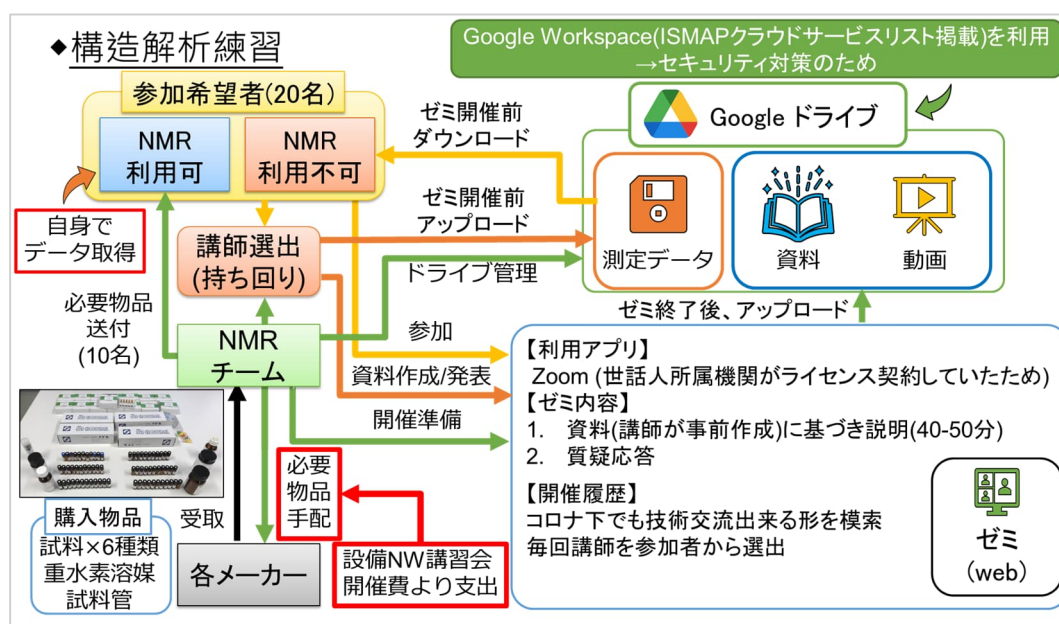


図 3-2-4 開催方法

表 3-2-5 開催実績

	日程	講師	サンプル		日程	講師	サンプル
第1回	令和2年 5月	稲角 直也	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	第9回	令和3年10月	木村 悟	$C_{10}H_{20}O$
第2回	令和2年 6月	熊木 康裕	$C_{11}H_9NO_2$	第10回	令和4年 1月	田沼 萌	$C_{20}H_{40}O$
第3回	令和2年 9月	熊木 康裕	$C_{13}H_{15}NO_6$	第11回	令和4年11月	福士 江里	$C_{15}H_{18}O_3$
第4回	令和2年12月	戸所 泰人	$C_{19}H_{15}NO_5$	第12回	令和4年12月	熊木 康裕	$C_{10}H_{10}O_4$
第5回	令和3年 2月	瀧 雅人	$C_{32}H_{32}N_2O_{12}$	第13回	令和5年 2月	加納 真衣	$C_{10}H_{14}O_3$
第6回	令和3年 5月	熊木 康裕	$C_{20}H_{30}O_2$	第14回	令和5年 3月	水田 敏史	$C_{15}H_{10}O_3$
第7回	令和3年 6月	鳥居 実恵	$C_{10}H_{18}O_2$	第15回	令和5年12月	水田 敏史	$C_7H_{15}NO_4S$
第8回	令和3年 8月	六本木 誠	$C_9H_8O_3$	第16回	令和6年 2月	七村 和彰	$C_{11}H_{11}NO$

3.2.4 情報発信

3.2.4.1 NMR 教材の共用化

設備 NW が主催する分析装置初歩セミナーで NMR 測定に関する基礎知識習得のためのオンライン講習会で講師を担当した。6 名の技術職員が分担して動画作成し、筆者は「NMR スペクトルの見方」の後半を担当した。参加対象は技術職員に限定せず学生、企業担当者、大学関係者等と広く募集した。オンライン講習の様子は YouTube チャンネル「Institute for Molecular Science 分子科学研究所」にてアーカイブ配信されているので視聴希望者はパソコンやタブレット等の視聴用機材と通信環境を準備することで都合の良い時間に視聴することができる^[21]。その他、我々が講師として担当してきた講習会の資料は EQ-NET アーカイブ資料として公開している^[22]。

3.2.4.2 学外向けセミナーの実施

技術職員の技術力の情報発信を目的として、民間企業向けに NMR セミナーを 2019 年 10 月に企画開催した(図 3-2-5)。

NMR セミナーでは NMR 装置担当技術職員が講師となり、設備 NW および各大学における NMR 装置共用利用の紹介、最近の NMR 測定におけるトレンド紹介、固体 NMR 装置によるマテリアルダイナミクスの研究例と解析法、NMR 装置による拡散係数測定のノウハウ、固体 NMR 装置を用いた固体材料運動性評価の測定手法・解析実例について講演を行い、NMR 装置による拡散係数測定のノウハウについては、筆者が担当した。この時の参加者は民間企業から 28 名、大学関係者が 7 名だった。



図 3-2-5 セミナーポスター

3.2.4.3 研究会・学会発表

技術職員の保有する技術力の発信、NMR Club のネットワーク拡大のために、NMR Club のこれまでの取り組みを機器・分析技術研究会^[23-27]、研究イノベーション学会^[28]、KEK シンポジウム^[29,30]で発表している。

3.2.5 まとめと今後の展望

機関の垣根を超えた交流により、大学・公的研究機関の教育・研究基盤を支える技術職員の情報共有・人材育成を行えるようになった。活動内容や技術力の継続的な発信は学外との交流促進への効果が期待できる。NMR Club の活動テーマ「ネットワーク」「人材育成」「情報発信」に合わせて、今後、次の点に注力していく。

「ネットワーク」については現在、メーリングリストと Discord を併用しているが、登録者のニーズに合わせて、どのような情報共有方法が適切なのか、運用方法やツール自体の見直しを行っていく。また、多くの NMR 装置ユーザー、NMR 装置メーカーが入会している日本核磁気共鳴学会と連携・協力できることがないか探っていく。

「人材育成」については、講習会ごとに実施しているアンケートによると、NMR 構造解析講習会の継続を求める意見が多いため、NMR 構造解析講習会を継続していき、多くの技術職員に講習会講師を担当してもらい、解析技術だけでなく、資料作成能力・プレゼンテーション能力を向上させる機会を提供していくことを考えている。

「情報発信」については、今まで技術職員だけの集まりであったが、学会や研究会での活動報告を継続して、装置メーカー技術者や装置ユーザーである民間企業の技術者との技術交流・情報交流にも力を入れていきたい。

第4章 地域貢献活動

4.1 機器分析技術講習会

名古屋工業大学産学官金連携機構設備共用部門では技術職員が講師となり、所有設備を活用した講習会を 2016 年度より毎年実施している。本講習会は、民間企業及び教育研究機関の技術者並びに研究者を対象とし、各種の機器・分析装置に関する講習を通じて設備共同利用の拡大を目的としている^[31]。2024 年度の機器分析技術講習会コース一覧を図 4-1-1 に示す。筆者は A コース「溶液 NMR 装置における NOESY の習得」、B コース「固体 NMR 測定技術の習得」を担当した。

コース・テーマ・概要
A コース(NI-3)「溶液NMRにおけるNOESYの習得」 空間的に近い距離にある原子核同士の相関や化学交換を観測するための溶液NMR二次元測定であるNOESYの測定条件の設定、データ解析技術の習得を目標とする。NOESYを正しく測定するために必要な90度パルス測定、縦緩和時間測定についても合わせて習得する。
B コース(NI-4)「固体NMR測定技術の習得」 固体NMRのサンプリング、測定、データ処理について基礎的な技術を習得する。
Cコース(NI-5)「走査型デュアルX線光電子分光分析装置によるXPS測定」 XPSとHAXPESの比較測定（光源の違いによる情報深さ領域の違い、オージェピークの重複回避）、Arイオン銃とArガスクラスタライオン銃の比較測定（カプトンフィルムの深さ方向分析）を行い得られた結果を比較検討する。
Dコース(NI-6)「AESによるIC断面の分析」 Cross-section Polisherにより切断面を研磨処理した集積回路断面試料を用いて、オージェ電子分光装置による多点分析方法および元素マッピング方法を習得する。
Eコース(NI-7)「MALDI-MSを用いたポリマーのKMD解析」 ポリマーのマススペクトルをMALDI-MS測定により取得し、得られたマススペクトルをKendrick Mass Defect（KMD）解析する作業を行う。
Fコース(NI-8)「FE-EPMAによる元素分析の習得（定性）」 WDSの定性分析を用いてナリク試料の含有元素を同定する。
Gコース(NI-9)「FE-EPMAによる元素分析の習得（定量・マップ）」 WDSの定量、マップ測定方法を用いてナリク試料の元素分析を行う。
Hコース(NI-10)「ICP-AESのための試料前処理技術の習得」 試料の前処理技術のひとつ、金属の酸溶解法を行い、基礎的な前処理技術の習得を目標とする。また、前処理をした試料の測定を行い、適切に処理が行えたか確認をする。
Iコース(NI-11)「CCPを用いた断面作製法の習得」 CCP（冷却クロスセクションポリッシャ）を用いて、SEM観察に最適な断面の試料作製を実施する。ICチップ、髪の毛、受講者の持込試料の中から1つ選択し、加工を行う。試料に合った前処理方法および加工条件の設定、日常のメンテナンスを習得する。
Jコース(NI-12)「ウルトラミクロトームを用いたTEM観察試料の作製」 ウルトラミクロトームは、100nm程度の薄片を作製するための装置である。ガラスナイフを用いて、参加者が持参した試料からTEM観察用の試料を作製する方法を習得する。試料がない場合はこちらで準備します。

図 4-1-1 2024 年度機器分析技術講習会コース一覧

4.1.1 A コース「溶液 NMR 装置における NOESY 測定の習得」概要

本コースは、本学が文部科学省設備サポート整備事業採択中の 2015 年に、設備サポート講習会の 1 テーマとして企画し、2016 年度より機器分析技術講習会として毎年実施している。

NOESY 測定は有機化合物の立体構造の情報を得ることができる測定手法で、測定試料ごとに適切な測定条件を設定しないと信号が得られない。NOESY 測定の条件検討を通して、

NMR 装置の保守管理・依頼測定に必要となる 90 度パルス設定、縦緩和時間測定も合わせて習得できる実習プログラムを構築した(図 4-1-2)。これまでに 5 機関、5 名に講習を実施した。

講習概要	使用装置
<説明> 使用装置について NOESYについて① 縦緩和時間について 90度パルスについて	• AVANCEIII 500 Cryo Probe • Bruker Biospin 社製 • ^1H共鳴周波数：500MHz • Cryo Probe 搭載 • 検出核種：^1H, ^{13}C
<実習> 90度パルス測定 縦緩和時間測定 NOESY測定	
<説明> NOESYについて②	
	

図 4-1-2 A コース講習内容

4.1.2 B コース「固体 NMR 測定技術の習得」概要

本コースは、固体 NMR 装置の共同利用拡大を目的として、2021 年度よりテーマを企画・実施した。2024 年度までに 6 機関、7 名に講習会を実施している。

2022 年度は東海国立大学機構統括技術センターの特別協力を得て、本学と東海国立大学機構名古屋大学(名古屋大学)の固体 NMR 装置を用いたコラボ講習会を実施した。

4.1.2.1 コラボ開催の経緯

本講習会は少人数体制で実施し、日程や内容についても可能な限り受講者の要望に対応する方針を取っている。受講者と講習内容の相談をしている中で、受講者が普段取り扱っている利用装置メーカーが Bruker 製、本学講習装置が日本電子製と異なっていることが分かった。原理は同じでも、メーカーが異なれば、操作方法も異なり、取り扱い上の注意点も異なるため、講習会で原理、操作方法を習得しても講習で扱った装置と自組織の装置が異なるメーカーの場合、講習会で学んだことを完全に活かすことができないので、Bruker 製固体 NMR 装置を所有する東海国立大学機構統括技術センター鳥居氏の特別協力を得てコラボ開催することとなった。

4.1.2.2 B コース講習会の流れ

講習会は本学、名古屋大学でそれぞれ一日ずつ実施した。午前中は概要説明で、原理等、講

習内容に重複する部分はあったが、装置メーカーごとに表現が異なるパラメータがあるので、それぞれ実施した。午後からは固体 NMR 測定をする上で必要となる各種調整(マジックアングル調整、シム調整、CP 条件調整)および、CPMAS(Cross Polarization Magic Angle Spinning)測定を実習形式で実施した。



図 4-1-3 講習の様子(左:本学、右:名古屋大学)

4.1.2.3 受講者の感想

「本学の装置が Bruker 社製とのこともあり、コラボという形で使用装置を合わせていただき、大変有難かったです。マニュアルでの操作が多い固体測定に対して苦手意識があり、手を出しづらい部分がありましたが、少なからず克服ができました。講習会後も何度か測定する機会があり、教えていただいた内容を活かすことができています。」との感想をいただき、実際に体験すること、日常使用しているメーカー装置での講習の有用性が確認できた。

4.1.2.4 まとめ

コラボ開催することで講師間でも、サンプル回転数の安定性や PASS(Phase Adjusted Spinning Sideband)法の最低積算回数が違う、などの装置メーカーによる違いについて情報交換・情報共有することができ、講師、受講者全員の技術力向上に資することができた。2024 年度は単独での講習会を実施したが、とても良い経験だったので今後も NMR Club のつながりなどを活かして、近隣大学で技術職員の交流・技術力向上を行う機会を作っていきたい。

4.2 地域貢献事業「名工大テクノチャレンジ NMR 構造解析に挑戦！」の実施

名古屋工業大学技術部では、2016 年から毎年 8 月に小学生～高校生を対象に「名工大テクノチャレンジ」と題した地域貢献活動を実施している^[32]。開催するテーマ数は毎年、7～12 テーマで、工作を中心として小中学生にものづくりの楽しさを感じてもらうイベントとなっている。

今回、最先端研究で使用されている化学分析設備を利用し、研究の楽しさの一端を知ってもらうことを目的として、高校生向けの溶液 NMR 装置を用いた構造解析実習体験を企画・実施した。

4.2.1 開催概要

名工大テクノチャレンジは本学ものづくりテクノセンター、電気学会東海支部が共催している本学公開講座の一環で、名古屋市教育委員会、愛知県教育委員会、中日新聞社に後援いただいている。筆者が企画した「NMR 構造解析に挑戦！」は、2024 年 7 月 31 日(水)に定員 2 名のところ、高校 1 年生、高校 3 年生の各 1 名を受け入れて実施した。

4.2.2 実施内容

実施内容は、NMR 装置構成、原理、スペクトルの見方についての座学と、測定サンプル調製、測定、データ処理について実際に手を動かして行う実習形式で行った。また、測定結果を使用し、低分子化合物の構造解析実習も行った。サンプル調製、測定風景を示す(図 4-2-1、2)。



図 4-2-1 サンプル調製

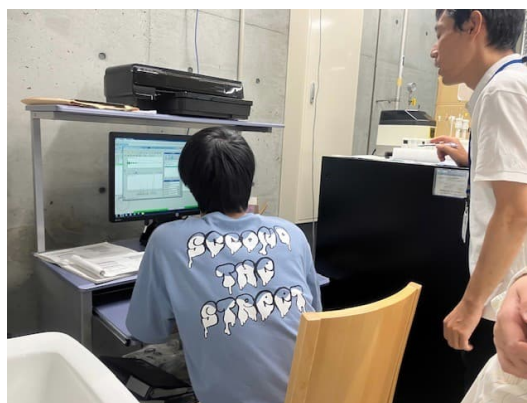


図 4-2-2 測定の様子

4.2.3 受講者感想

「少し難しかったと思います。」、「少し難しい内容のものだったけれど、実際に NMR 装置を使って、データ処理するのがおもしろかった。」との感想があった。

参加した 2 名は高校 1 年生と高校 3 年生で、高校 1 年生には難しい内容だったようなので、対象を高校 2～3 年生に限定するか、高校 1 年生でも取り組める内容にするか、今後、検討していきたい。

第5章 まとめと展望

ここでは第2章、第3章、第4章を総括し、今後の展望について述べる。

5.1 第2章まとめ

既存の学内固体 NMR 装置では解決できなかった課題に対し、NMRPF 先端研究課題の利用提案の申請者として関わり、課題採択され高磁場固体 NMR 装置での測定支援を通して課題解決することができた。プロトンパルス NMR 装置についても、筆者が作成した測定プログラムを用いることで課題解決につながり、研究成果を共著者として発表することができた。

他にも NMR 測定技術を中心とした研究支援を続け、支援先が求めるもの以上の内容を提供することで、分析結果が論文成果につながり、謝辞記載いただくことができた。

5.2 第3章まとめ

学内利用者向けにオンデマンド利用講習環境を構築したことにより、学内 NMR 装置利用者全員が利用方法の予習・復習が可能になった。これにより、利用者の利便性向上、講習時間の削減につながった。

大学の垣根を超えた NMR 装置担当技術職員の連携を行うことで、技術職員ネットワークを構築し、技術継承・人材育成に関する課題を解決することができた。

5.3 第4章まとめ

機器分析技術講習会を実施し、企業技術者、大学技術職員に対し、これまで培ってきた NMR 測定・解析技術を供与することができた。

名工大テクノチャレンジでの NMR 構造解析の取り組みでは、今後未来を担う高校生に向けて、NMR 構造解析の難しさ、楽しさを伝えることができた。

5.4 今後の展望

引き続き、技術研鑽にいそしみ、これまでに得られた知識・技術・人的ネットワークを活かし、NMR 装置だけでは解決できない課題に対して、他の分析装置・分析手法を提案できるような技術支援人材となることを目指す。また第3章、第4章での取り組みを発展・継続させ、これまで培った技術、今後身に着けていく技術を社会・ステークホルダーに還元していきたい。

参考文献

- [1] 東工大コアファシリティ事業 https://www.ofc.titech.ac.jp/core_facility/
- [2] 木村英昭 固体 NMR のゴム関連製品への応用. *日本ゴム協会誌*. 2015, 88(6), https://www.jstage.jst.go.jp/article/gomu/88/6/88_204/_pdf/
- [3] Xiang L.; Mingxue T.; OrcidXuyong F.; Ivan H.; Alyssa R.; Po-Hsiu C.; Zhehong G.; Yan-Yan H. Lithiation and Delithiation Dynamics of Different Li Sites in Li-Rich Battery Cathodes Studied by Operando Nuclear Magnetic Resonance. *Chem. Mater.* 2017, 29(19), 8282–8291. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02589
- [4] 大窪貴洋 二次元ラプラス逆変換プログラム. *日本核磁気共鳴学会誌*. 2018, 9, https://www.nmrj.jp/pdf/bulletin/bulletin_2018_9.pdf
- [5] 東京科学大学 TC カレッジ資料公開 https://www.ofc.titech.ac.jp/tc_college/tc-info/#tcdoc
- [6] NMR PLATFORM - 文部科学省「先端研究基盤共用促進事業」 <https://nmrpf.jp/>
- [7] Otsuka T.; Cicconi M.R.; Dobesh D.; Schroeder B.; Hayakawa T. ⁹³Nb NMR study of (K, Na)NbO₃-doped SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ glasses. *Phys.Status Solidi B*. 2022, 259, 2200016. DOI: 10.1002/pssb.202200016
- [8] Cicconi M.R.; Deng H.; Otsuka T.; TelakulaMahesh A.; HayetKhansur N.; Hayakawa T.; deLigny D. Photoluminescence Study of Undoped and Eu-Doped Alkali-Niobate Aluminosilicate Glasses and Glass-Ceramics. *Materials*. 2024, 17(10), 2283. DOI: 10.3390/ma17102283
- [9] Otsuka T.; Oka R.; Karasuyama M.; Hayakawa T. Photoluminescence color prediction of Eu³⁺-doped perovskite-type oxide by supervised machine learning. European Materials Research Society (E-MRS). 2023
- [10] David K.; Dobesh D.; Otsuka T.; Hayakawa T.; deLigny D.; Cicconi M.R.; Europium as a structural probe within Ti/Zr containing glasses and glass-ceramics for energy harvesting materials. European Materials Research Society (E-MRS). 2023
- [11] Otsuka T.; Oka R.; Hayakawa T. Prediction of PL color on Eu³⁺-doped perovskite-type oxide by supervised machine learning and synthesis of a new Eu³⁺-doped phosphor. 9th International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC09). 2023
- [12] 大塚喬仁; 岡 亮平; 烏山昌幸; 早川知克 Eu³⁺添加ダブルペロブスカイト型蛍光

体における発光色制御に関する研究. 2023 年度日本セラミックス協会東海支部学術講演会. 2023

- [13] Song Y.Q.; Venkataramanan L.; Hürlimann M.D.; Flaum M.; Frulla P.; Straley C. T1-T2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion. *Journal of Magnetic Resonance*. 2002, 154(2), 261-268. DOI: 10.1006/jmre.2001.2474
- [14] Wang S.; Lin R.; Cheng S.; Tan M. Water dynamics changes and protein denaturation in surf clam evaluated by two-dimensional LF-NMR T1-T2 relaxation technique during heating process. *Food Chemistry*. 2020, 320(1), 126622. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126622
- [15] 栗原諒; 大窪貴洋; 丸山一平 1H-NMR relaxometry による T_1 - T_2 緩和相関測定を用いた セメントペーストの再吸湿挙動に関する基礎的検討. 第 77 回セメント技術大会講演要旨. 2023,
<https://koueki.net/cement/lecture/2023/1101.pdf>
- [16] Ohkubo T. Chiba university, Open Source 1D/2D Inverse Laplace Program. <https://amorphous.tf.chiba-u.jp/memo.files/osilap/osilap.html>
- [17] Bloembergen N.; Purcell E.M.; Pound R.V.; *Phys. Rev.* 1948, 73, 679. DOI: 10.1103/PhysRev.73.679
- [18] 松長祐弥; 原宏明; 瀧雅人; 吉田亮 ^1H -NMR relaxometry による T_1 - T_2 緩和相関測定を用いた OPC ペースト硬化体の空隙構造の把握. 令和5年度土木学会中部支部研究発表会. 2023
- [19] Palanivel M.; Sarah E.M.; Kevin V.; Anu M. K.; Tao H.; Peter M.; Arno K.; Ville-Veikko T.; Ulla L. Investigation of the structure and ionic conductivity of a Li_3InCl_6 modified by dry room annealing for solid-state Li-ion battery applications. *Materials & Design*. 2023, 227, 111690. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111690
- [20] Funahashi E.; Iwata Y.; Matsuoka S. Hexacyclotetradecenes as Polycyclic Fused exo-Norbornene Monomers: Synthesis of Cyclic Olefin Copolymers via Ti-Catalyzed Controlled Polymerization. *Polym. Chem.* 2024, 15, 3003-3009. DOI: 10.1039/D4PY00541D
- [21] YouTube チャンネル「Institute for Molecular Science 分子科学研究所」 https://www.youtube.com/channel/UCVnZi_CwLOBebeWyFkJV1w
- [22] EQ-NET アーカイブ資料 https://www.eqnet-portal.jp/eq-study/documents?docs_taxonomy=docs_01

- [23] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 令和元年度 大学間連携促進のための NMR 担当技術職員の活動. 2020 年度機器・分析技術研究会
- [24] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 令和2年度大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動. 2021 年度機器・分析技術研究会
- [25] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 令和 3 年度大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動. 2022 年度機器・分析技術研究会
- [26] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動 ～令和 4 年度活動報告～. 2023 年度機器・分析技術研究会
- [27] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動 ～NMR Club 令和 5 年度活動報告～. 2024 年度機器・分析技術研究会
- [28] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 担当技術職員の活動紹介：共用研究設備・機器の学外利用促進 人材育成法のロールモデルの提示. 第 35 回研究・イノベーション学会 年次学術大会講演. 2020, <http://hdl.handle.net/10119/17321>
- [29] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による人材育成プログラム構築を目的とした NMR 担当技術職員の活動紹介. 第 21 回 令和 2 年度 高エネルギー加速器研究機構技術職員シンポジウム. <https://www2.kek.jp/engineer/tsukuba/sympo/2020/R2program2020.pdf>
- [30] 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 機関の枠を超えた取り組みによる持続的な人材育成 ～NMR 担当技術職員編～. 第 24 回 令和 5 年度 高エネルギー加速器研究機構技術職員シンポジウム
- [31] 名古屋工業大学 産学官金連携機構. 2024 年度 機器分析技術講習会 受講者募集のお知らせ <https://kiki.web.nitech.ac.jp/eq124/>
- [32] 名古屋工業大学 技術部. 名工大テクノチャレンジ. <https://www.tech.nitech.ac.jp/event/mono/challenge/>
- [33] 国立大学法人名古屋工業大学第 4 期中期目標期間(2022～2027 年度)のビジョン. <https://www.nitech.ac.jp/intro/vision/vision/index.html>

研究支援業績

研究支援業績による共著論文

1. Watanabe Y.; Takeuchi Y.; Taki M.; Mizutani H.; Iwasaki M. Solid–Liquid Interfacial Properties Related to Ionic Conductivity of Mixtures of Metal Oxide Particles and Lithium Bis(fluorosulfonyl)amide-Sulfone Electrolytes. *Electrochemistry*. 2023, *91*, 067001. DOI: 10.5796/electrochemistry.23-00045
2. Watanabe Y.; Takeuchi Y.; Taki M.; Mizutani H.; Iwasaki M. Physicochemical Properties of Bis(fluorosulfonyl)amide-Based Ionic Liquids Mixed with Mg and Sr Doped Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂ Powder. *Electrochemistry*. 2022, *90*, 097002. DOI: 10.5796/electrochemistry.22-00070

研究支援による謝辞掲載論文

1. Funahashi E.; Iwata Y.; Matsuoka S. Hexacyclotetradecenes as Polycyclic Fused exo-Norbornene Monomers: Synthesis of Cyclic Olefin Copolymers via Ti-Catalyzed Controlled Polymerization. *Polym. Chem.* 2024, *15*, 3003-3009. DOI: 10.1039/D4PY00541D
2. Asano Y.; Aoi H.; Ohtani H.; Matsuoka S.; Suzuki M. Ring-opening metathesis polymerization of ester-functionalized endo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dienes and thermal properties of the resulting polymers. *Polymer Chemistry*. 2023, *14*, 1736-1742 DOI: 10.1039/D3PY00052D
3. Takagi K.; Maeda A.; Tsunekawa R. Palladium-Catalyzed intramolecular direct arylation of aromatic tertiary amide compounds revisited. *Results in Chemistry*, 2022. *4*, 100432. DOI: 10.1016/j.rechem.2022.100432
4. Yoshii T.; Oki C.; Tsukiji S. A photoactivatable self-localizing ligand with improved photosensitivity for chemo-optogenetic control of protein localization in living cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2022, *72*, 128865. DOI: 10.1016/j.bmcl.2022.128865
5. Otsuka T.; Cicconi M.R.; Dobesh D.; Schroeder B.; Hayakawa T. ⁹³Nb NMR study of (K, Na)NbO₃-doped SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ glasses. *Phys.Status Solidi B*. 2022, *259*, 2200016. DOI: 10.1002/pssb.202200016

6. Matsuoka S.; Namera S.; Washio A.; Takagi K.; Suzuki M.
N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Cyclotetramerization of Acrylates.
ORGANIC LETTERS. 2013, *15*, 5916-5919, DOI: 10.1021/ol4021942
7. Matsuoka S.; Tochigi Y.; Takagi K.; Suzuki M. Sequential one-pot and three-component reactions of an N-heterocyclic carbene to form 4-(1,2,4-triazol-5-ylidene)pyrrolidine-2,5-diones: a tandem umpolung/annulation sequence via deoxy-Breslow intermediates. *Tetrahedron*. 2012, *68*, 9836-9841. DOI: 10.1016/j.tet.2012.08.076
8. Matsuoka S.; Ota Y.; Washio A.; Katada A.; Ichioka K.; Takagi K.; Suzuki M. Organocatalytic Tail-to-Tail Dimerization of Olefin: Umpolung of Methyl Methacrylate Mediated by N-Heterocyclic Carbene. *ORGANIC LETTERS*. 2011, *13*, 3722-3725, DOI: 10.1021/ol201380m

技術発表

1. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動 ～NMR Club 令和 5 年度活動報告～. 機器・分析技術研究会, 2024 年
2. 松長祐弥; 原宏明; 瀧雅人; 吉田亮 ^1H -NMR relaxometry による T_1 - T_2 緩和相関測定を用いた OPC ペースト硬化体の空隙構造の把握. 令和5年度土木学会中部支部研究発表会, 2023 年
3. 瀧雅人 NMR プラットフォーム先端研究課題を利用した高磁場 NMR の活用 ～ ^{93}Nb 固体 900MHzNMR 測定～. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2023 年
4. 瀧雅人 固体 NMR 測定講習会のコラボ開催. 機器・分析技術研究会, 2023 年
5. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 機関の枠を超えた取り組みによる持続的な人材育成 ～NMR 担当技術職員編～. 第 24 回 高エネルギー加速器研究機構技術職員シンポジウム, 2023 年
6. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動 ～令和 4 年度活動報告～. 機器・分析技術研究会, 2023 年
7. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 令和 3 年度大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動. 機器・分析技術研究会, 2022 年
8. 瀧雅人 NMR プラットフォーム先端研究課題を利用した高磁場 NMR の活用. 機器・分析技術研究会, 2022 年
9. 瀧雅人 高分子化合物の固体 NMR 測定. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2021 年

10. 瀧雅人 コロナ禍における NMR 室の対応事例. 機器・分析技術研究会, 2021 年
11. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 令和 2 年度大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 技術職員の活動. 機器・分析技術研究会, 2021 年
12. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による研究基盤強化を目的とした NMR 担当技術職員の活動紹介 : 共用研究設備・機器の学外利用促進 人材育成法のロールモデルの提示. 第 35 回研究・イノベーション学会年次学術大会講演要旨集, 2020 年
13. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 大学間連携による人材育成プログラム構築を目的とした NMR 担当技術職員の活動紹介. 第 21 回 高エネルギー加速器研究機構技術職員シンポジウム, 2020 年
14. 木村悟; 安東真理子; 稲角直也; 瀧雅人; 鳥居実恵; 水田敏史 令和元年度大学間連携促進のための NMR 担当技術職員の活動. 機器・分析技術研究会, 2020 年
15. 瀧雅人 Pure shift NMR への取り組み. 機器・分析技術研究会, 2019 年
16. 瀧雅人 ステップアップ研修報告 溶液 NMR 拡散係数測定の習得. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2017 年
17. 瀧雅人 固体 ^1H NMR バックグラウンド消去法の検討. 機器・分析技術研究会, 2017 年
18. 瀧雅人 ステップアップ研修報告 固体 NMR 1mm Probe サンプルング技術の習得. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2016 年
19. 瀧雅人 ステップアップ研修報告 NMR 設備サポート講習会内容の検討. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2015 年
20. 瀧雅人 クエンチを教訓とした NMR 安全対策. 機器・分析技術研究会, 2013 年
21. 瀧雅人 海外実地研修報告. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2012 年
22. 瀧雅人 PHP と MySQL を利用した分析機器予約システムの構築. 機器・分析技術研究会, 2012 年
23. 瀧雅人 名古屋工業大学 大型設備基盤センターの取り組み. 機器・分析技術研究会, 2009 年
24. 瀧雅人 磁気共鳴分光法 装置の概要と測定原理. 名古屋工業大学技術部技術報告集, 2009 年

講演・パネリスト

1. 瀧雅人; 稲角直也; 河原夏江; 近藤みずき; 高橋久徳; 中山啓子; 松浦祥悟 TC と TC カレッジの展望. TC カレッジシンポジウム, 2025 年 1 月 29 日

2. 瀧雅人 NMR プラットフォーム先端研究課題を利用した高磁場 NMR の活用～ ^{93}Nb 固体 900MHzNMR 測定～. NMR プラットフォームシンポジウム, 2022 年 11 月 28 日
3. 瀧雅人; 稲角直也 NMR スペクトルの見方. 分析装置初歩セミナー, 2021 年 9 月 24 日
4. 瀧雅人 NMR による拡散測定のノウハウ～固体材料におけるサンプリングから解析まで～. 大学連携研究設備ネットワーク NMR セミナー, 2019 年 10 月 25 日
5. 瀧雅人; 安東真理子; 江端新吾; 大原三佳; 志田賢二; 玉木俊昭; 丹松美由紀; 平田暁子; 森加奈恵 技術職員のキャリアパスについて. 2019 年度 分子科学研究所 機器・分析技術研究会, 2019 年 8 月 29 日
6. 瀧雅人 固体 NMR バックグラウンド消去法の検討. 豊橋技術科学大学技術支援室 第 5 回技術交流講演会, 2018 年 2 月 7 日

謝辞

本論文の執筆にあたり、主査を快諾いただき、直接のご指導、ご助言をいただきました、名古屋工業大学 柳生 剛義 准教授に心より感謝の意を表します。

TC カレッジ物質分析系 TC コース(構造解析)のコース担当として我々カレッジ生をここまで導き、また副査も快く引き受けてくれた東京科学大学 清 悦久 TC に心より感謝申し上げます。御多忙の中、副査をお引き受けいただいた東京科学大学 高田 綾子 TC に厚く御礼申し上げます。

900MHzNMR 装置を利用させていただいた NMRPF、理化学研究所 長島 敏雄 先生、林 文晶 先生、試料の提供を快諾いただいた名古屋工業大学 早川 知克 教授、大塚 喬仁 氏に心より感謝いたします。本論文の 900MHzNMR 測定は、文部科学省「先端研究基盤共用促進事業(先端研究設備 PLATFORM プログラム)」・NMR PLATFORM JPMXS0450100021 (課題番号:PF22-01-046)を利用しました。

プロトンパルス NMR 測定プログラム作成のきっかけを作っていただき、論文共著の機会を与えていただいた名古屋工業大学 吉田 亮 教授、松長 祐弥 氏に心より感謝いたします。

NMR Club 設立のきっかけを作ってくれた元自然科学研究機構分子科学研究所 大原 三佳 氏、NMR Clubの活動を支えてくださった大学連携研究設備ネットワークの中本 圭一 氏、NMR Club で機関の枠を超えた取り組み、持続的な人材育成をともに行ってきた東北大学 安東 真理子 氏、大阪大学 稲角 直也 氏、北海道大学 木村 悟 氏、東海国立大学機構 鳥居 実恵 氏、鳥取大学 水田 敏史 氏、NMR Club のメーリングリストを管理してくれている大阪大学 羽子岡 仁志 氏に心より感謝いたします。

日頃から NMR 装置の管理・運営、測定・解析等のご指導、ご助言をいただいている名古屋工業大学 吉水 広明 准教授に心から感謝申し上げます。

TC カレッジの受講を認めていただき、出張中の業務サポート、出張旅費の工面等、多方面でバックアップ、サポートいただいた名古屋工業大学 技術部、産学官金連携機構設備共用部門の皆様にも厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、東京科学大学 TC カレッジ事務局の皆様にも大変お世話になりました、ありがとうございました。