



化学遺産の第 10 回認定 2

認定化学遺産 第 048 号

日本の核磁気共鳴 (NMR), 東西 2 つの源流

中川直哉 Naoya NAKAGAWA 深沢武雄 Takeo FUKAZAWA

電気通信大学黎明期に試作された NMR 分光器用磁石が、この度、化学遺産に認定された。「我が国初めての NMR 分光器用電磁石」としてであった。そこでこの機にあらためて日本の NMR の源流をたどってみたところ、旧大阪帝大では、先の大戦以前から分子線 NMR 装置の試作に取り組んでおり、戦後は、電気通信大学とほぼ同じ時期に神戸大学、京都大学、金沢大学、北海道大学等で固体の NMR 装置の試作がそれぞれ独自に始められていたことがわかった。すなわち日本の NMR の源流は必ずしも 1 つではなかった。本稿ではそのうち阪大、神戸大、電通大における NMR 開発について概観する。

NMR の夜明け

NMR、つまり核磁気共鳴とは外部静磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と共鳴する現象であるが、1938年、この共鳴現象を初めて実験的に示したのが、米国コロンビア大学の物理学者イジドール・イザーク・ラビ (Isidor Isaac Rabi) であった。ラビは静磁場内を通過する分子線に対して高周波磁場を変化させ、分子線の偏向をオシロスコープで検出してその共鳴周波数から原子核の磁気能率を求める分子線磁気共鳴法の開発に成功した。そして、このラビの分子線 NMR に日本で最初に着目したのが旧大阪帝国大学理学部の菊池正士研究室だった。当時、菊池の門下生であった伊藤順吉は、日本物理学会誌 50 周年記念号に『磁気共鳴の夜明け』(以降『夜明け』)と題し、その頃

なかがわ・なおや

電気通信大学 名誉教授

〔経歴〕1948年東京大学理学部化学科卒。60~92年電気通信大学講師、助教授、教授。2008年 UEC コミュニケーションミュージアム学術調査員。〔趣味〕中国語。



ふかざわ・たけお

電気通信大学電子工学科 OB、株式会社テクネ代表

〔経歴〕1968年電気通信大学卒。79年株式会社テクネ設立。〔趣味〕映画・音楽鑑賞、卓球、野球。



から始まった自身の NMR への取組みについて詳細に書き残している。

大阪帝大に理学部が創設されたのは1933年。『夜明け』によれば、伊藤はその第1回生として入学した。そこでは当時としては世界に通用する60万Vの加速器が作られ、菊池を中心に中性子の研究が行われていた。伊藤が学部を卒業した1936年には大阪財界の支援を得てサイクロトロン建設が開始され、菊池の指揮下、伊藤もその建設に従事した。

サイクロトロンの完成後、菊池、伊藤らの研究目標は人工放射性元素のβ線およびγ線の研究だった。ラビの分子線 NMR に伊藤らが注目したのは、その NMR 法がサイクロトロンで生成される人工放射性核についても適用できるのではないかと考えたからだ。菊池研究室ではかくしてラビ式の分子線 NMR 装置の試作が始まった。しかし、伊藤らが始めたこの取り組みは、間もなく中止に追い込まれた。技術的な問題もさることながら、1941年12月、太平洋戦争が勃発し、分子線 NMR の試作などは人員不足や物資の欠乏のため事実上不可能な状況となったからだ。

終戦の翌年、1946年の初めの頃だった。ラビ式の分子線 NMR が固体でできないかという話が菊池研究室で持ち上がった。戦時中、伊藤は物理学動員と称し、東京の海軍技術研究所三鷹分室へ出向していた。敵艦を闇夜でも砲撃が可能なマイクロ波レーダーの開発が目的だった。そのため伊藤の手元には終戦後大阪に引き上げるときに持ち帰ったマイクロ波発信機があった。そこで新型 NMR のレイアウトは伊藤が担当することになったが、敗戦後の沈滞した状況下、結局、こ

の企ても実験すらできずに終わった。

大阪大学・神戸大学の NMR 開発

伊藤らはそれから約4年後、再び NMR の開発に挑戦することになるが、それは開戦以来入手不可能であった海外文献が、終戦後、連合軍最高司令部 (GHQ) の CIE 図書館等を介し研究者の目に触れるようになってからだった。大阪帝大にあっては学術雑誌が寄贈されたこともあり、伊藤らは6年半ぶりにイエフゲニー・ザヴォイスキー (E. Zavoisky), J. H. E. グリフィス (J. H. E. Griffiths), フェリックス・ブロッホ (F. Bloch), エドワード・パーセル (E. M. Purcell) などの NMR 文献に接することができた。

こうして海外の NMR 情報に接した伊藤は、『夜明け』ならびに『神田貞之助先生追想録』所収、益田義賀『神田先生を偲ぶ』(1998)によれば、1948年から1949年の春、新制の神戸大学理学部への就任が内定していた神田貞之助と共同で新たな NMR 装置の開発に取り組むことになった。開発チームは、ほかに当時の卒研究生であった益田義賀と草鹿履一郎を加えた4人だった。この4人が菊池研究室に転がっていた鉄材で磁石を作り、これにコイルを手巻きすることから始めて実験を開始した。その結果については、1949年10月の物理学年會に“Nuclear Magnetic Resonance”が報告されているが内容は不明。試作機の実物も今のところ未確認である。伊藤らはその後、 ^{19}F の磁気能率を HF のプロトンのそれとの比として6桁まで求めることに成功し、1951年7月17日、Phys. Rev. 83 “Measurement of the F^{19} Magnetic Moment”に T. Kanda, Y. Masuda, R. Kusaka, Y. Yamagata, J. Itoh の5人連名で報告している。また『核磁気共鳴吸収による核の能率の測定』という伊藤の論文が1951年1月10日に大阪大学に受理されており、そこには Bloch や Purcell とほぼ同じ実験装置とともに神田が設計した検波回路が示されている。神田と益田は、神戸大学に赴任後、1951年頃から110 kg もの NKS-1 鋼を使った当時としては最大級の永久磁石縦型 NMR (6220 gauss) を試作し、数多くの業績を残した (日本物理学会誌, Vol.9, No.1, 1954 “Concentration Shift of Nuclear Magnetic Resonances in Some Concentrated Acids”)。

電通大の NMR 試作第1号機

一方、東京では1949年春、旧東京帝国大学が新制の東京大学に移行しようとしていた頃だった。当時、理

学部化学の特別研究生であった藤原鎮男は、疎開先の金沢から戻ったばかりで何もなかった研究室にあって進駐軍放出の真空管で発振器を作り、高周波滴定と称する実験を行っていた。

そんなある日、藤原は省線の電車内で廣川浩という進駐軍の翻訳の仕事していた同級生から、「最近アメリカでは電波で原子核を見る NMR, つまり核磁気共鳴というものが始まっている」という話を聞いた。東京目黒に設立されたばかりの新制の国立大学、電通大に藤原の赴任が決まったのはちょうどその頃だった。

電通大は、旧通信省管轄の中央無線電信講習所が文部省に移管され、1949年5月に国立大学として再編されてきた大学で初代学長には元東大理学部長寺沢寛一が就任していた。今日の JR 山手線目黒駅から目黒川に向かう途中の木造2階建、敷地面積わずか4000坪足らずの小さな大学であったが、もともと教養重視の米国 MIT のような大型通信大学を頭に描いていた寺沢だった。その寺沢の要請で主として東大の理系文系から気鋭の研究者が続々と目黒に集まってきていた。

藤原もその1人で、東大物理の神戸謙次郎らとともに寺沢に請われて電通大に赴任することになった。赴任後、藤原は、友人の廣川から聞いた話をもちだし、「最近、米国では NMR というものが始まっている。それはこれまで自分が手がけてきた高周波滴定装置を外部磁場で覆ったようなもので、それなら自分にも作れそうなのでぜひここでやってみたい」と大学の先輩らに相談した。するとまずは量子力学の神戸が賛成し、理論面から藤原の計画を支えた。また、寺沢も、昔、ケンブリッジ大学のジョセフ・ラーモア (J. Larmor) のところに2年間ほど留学していたこともあり、藤原の強力な支援者となった。問題は資金だった。寺沢は最初、大学の公費を支出しようとしたが、この案は教授会で否決された。「30歳の若手に大金を任すわけには行かぬ」というのが理由だった。そこで寺沢は学長決済の7万円と自分のポケットから5万円、藤原も自宅から7万円、合計19万円を NMR 装置試作のために工面した。現在 (2019年) の価値に換算すると約2000万円相当の開発費だった。基本設計は藤原が行い、電気回路の設計はもっぱら助手の林昭一が担った。

NMR の試作には磁石用の電解鉄が不可欠であったが、物資が不足している中、藤原は寺沢の紹介で東大物理の茅誠司に会い、東芝研究所の和田重陽を紹介されてモーターに使う電解鉄120 kg を融通してもらった。また、15 A の電流を流すためのエナメル銅線220

kgを分けてもらい、川崎の東芝から目黒の電通大まで運んでもらった。開発はもちろん容易ではなく、漸く組み上げた試作機は通电したところ銅線がショートして爆発し、再度エナメル銅線を巻き直したと伝えられている。幸運だったのは当时空を飛んでいた高精度の標準電波が無料で使用できたことだった。藤原らは、この標準電波を用い、プロトン、弗素 (^{19}F)、ナトリウム (^{23}Na)、コバルト (^{50}Co) の核磁気共鳴吸収を試作第1号機で観測して極めて精度の高い結果を得た。藤原らは、さらに、 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ について実験を試み、両試料の間に0.81%のケミカルシフトを見いだすことにも成功していた。この結果については電通大学報第3号(1951年12月8日発行)、藤原鎮男・林昭一『核共鳴吸収の化学への應用(第1報)装置の設計、試作、と二三の実験結果について』に詳しく報告されている。

電通大のNMR試作第2号機

後年、藤原が著した『NMR50年、ひとつの歩み』(廣川書店「化学と薬学の教室」No.121, 1996年)によれば、NMR試作第1号機で得られたデータは東大の恩師木村健二郎を経て米国原子力委員会に伝わり、中でも6桁の値まで検出できた銅の成果が高く評価された。そして、藤原は、1953年、たまたまサンフランシスコ講和条約で決定されていた日米交換教授の第1回の選に入り、かねて希望していたイリノイ大学のハーバート・S・グトウスキー(H. S. Gutowsky)教授の研究室に留学する機会を得た。

グトウスキー教授の研究室では、藤原はPh.D.コースの学生とともに永久磁石を用いた28MHzの高分解能NMRの製作を任せられ、エチルアルコールのメチル基の3本線が8本に分かれるのを実測するなどの成果をあげた。1956年、藤原はこの28MHzのNMR装置の複製をグトウスキー教授から許されて帰国するわけであるが、その複製された28MHzのNMR第2号機がその後の電通大の主力NMR装置となった。

電通大で始まったNMR勉強会

1958年、電通大で高分解能NMR第2号機が完成されるや、藤原は直ちに国内のNMR研究者に呼びかけ、勉強会を始めた。集まったのは鉄道技研、東京工業試験所、東大(教養)、日大(工業化学)、資源石炭研、NTT武蔵野通研、日立製作所、日本電子の研究者、高



図 電通大NMR試作第1号用電磁石

校教師らだった。この勉強会が中心となり、1961年には第1回高分解能NMR討論会が開かれた。しかし藤原は1960年、NMR第2号機を伴って東大へ移籍。以降、高分解能NMR研究の中心は、電通大から東大藤原研へ、さらには生化学科の宮沢研へ移り、最後は電通大助手から東大薬学部教授になった荒田洋治らに移っていった。

筆者(中川)が初めて電通大の藤原研を訪れたのは1950年代の半ば。当時、電通大には全国からNMR研究者が計測にやってくるに筆者もその1人だった。当時、藤原研は、電通大調布キャンパスのD棟1階で、研究室の真ん中に長持のような形をした28MHzのNMR第2号機、部屋の壁際にはすでに用済みの第1号機が設置されていた。筆者はそれから名古屋大学の助手を経て1960年4月に電通大に就任したが、その前年、藤原教授は第2号機を携えて東大に転出しており、部屋に残されていたのは壁際の第1号機だけであった。その後、第2号機はあちこちを転々として電通大に舞い戻ってきたが使用されることはなく、いつしか鉄屑として売られてしまったようである。一方、第1号機の方も長らく忘れられた存在となっていた。それがふとしたことから1990年頃、電磁石と周辺機器の一部が30年ぶりに倉庫の片隅から顔を出し、これを契機に学内に歴史資料館を開設して日本にとっても貴重な学術遺産として保存されることになった。それがこの度、化学遺産に認定された第1号機の磁石である(図)。現在は2014年にオープンした電通大コミュニケーションミュージアム第7展示室に保管展示されている。

© 2019 The Chemical Society of Japan