

NMR

NMR 活性核 偶数核以外の「小磁石」

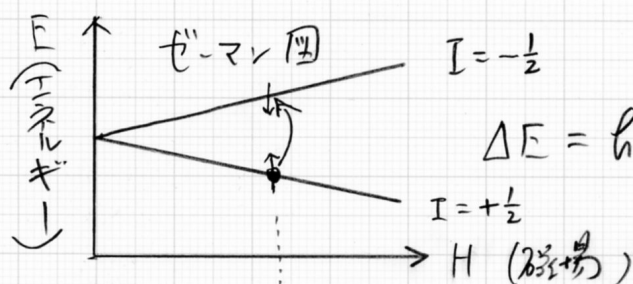
OK: ^1H (Hのほとんど), ^{13}C , ^{14}N , F, Cl, Si, ...

NG: ^{12}C (Cのほとんど), ^{16}O , ^{32}S ,

H-C 2次元NMRは ^1H - ^{13}C 相補性 (偶然性) のおかげで発展

^1H 素粒子で基本物理定数

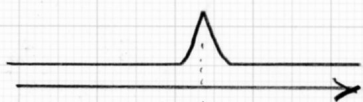
どのプロトンも同じ磁場でひっくり返る。



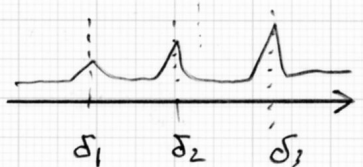
NMR, ESR, MRI, etc.

$$\Delta E = h\nu = \mu H \quad (\text{磁気共鳴の基本式})$$

$$\nu \propto H$$



光波長固定で 磁場掃引 1MHzあたり
ラジオ波 MHz帯 数T 1μT



化学シフトとは 核が生じるのか
 ^1H は変化する 置かれた環境が異なる。

低磁場

高磁場

脱遮蔽 (desheilded)

遮蔽 (sheilded)

ppm 単位で測らる (高分解能といわれるゆえに)

磁場の精密な調整 $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots$ を毎回

基準を 高磁場に現れた TMS に選んだことにより 左が正 (慣習)

Si は C より 金属的。C や H は 遮蔽される。 $\delta = 0$ 。

NMRからわかること

1. 化学シフト

① 周辺の電子供与, 電子求引基の存在

○ 環電流効果

△ 立体効果

2. 面積

測定核の数に比例 (1Hは良いから¹³Cは難しい)

↑シフトの飽和

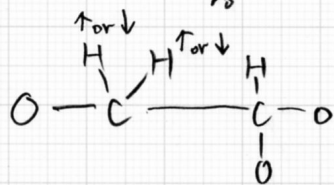
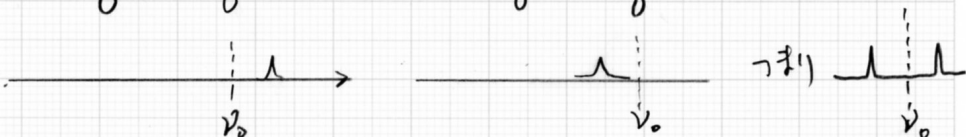
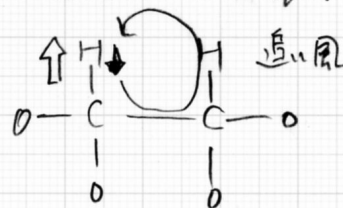
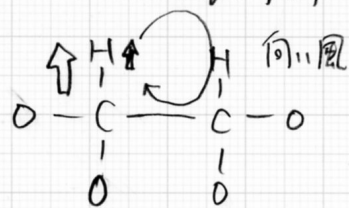
3. カップリング

¹Hによって近くの¹²Cや¹⁶Oは磁石でよから影響されず。

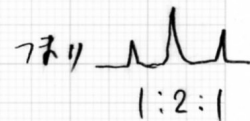
(¹³Cによって近くの¹Hからほぼいつも影響をうける。デカップル測定)

¹H-¹Hカップリングの例。

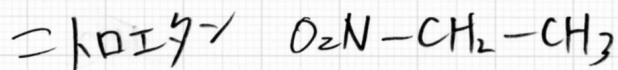
$n+1$ 本の2項展開係数の強度比で分裂。



これは4つの場合。



トースタティ-



化学シフト: NO₂基の近さ

面積: 2/3

カップリング: q, t

quartet triplet

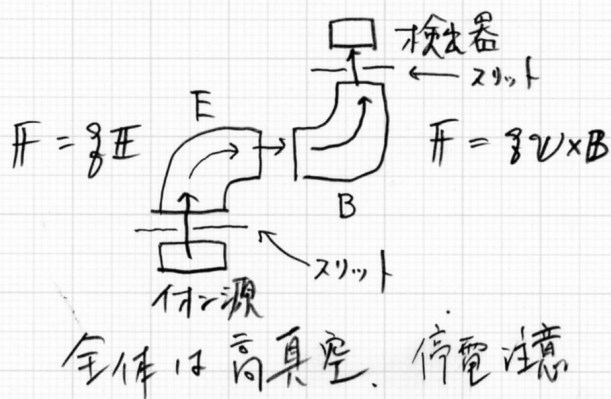
MS 分子をイオン化して M^+ を検出
あるいはフラグメント

イオン化の方法: EI, CI, ESI, FAB, MALDI, FD, ...

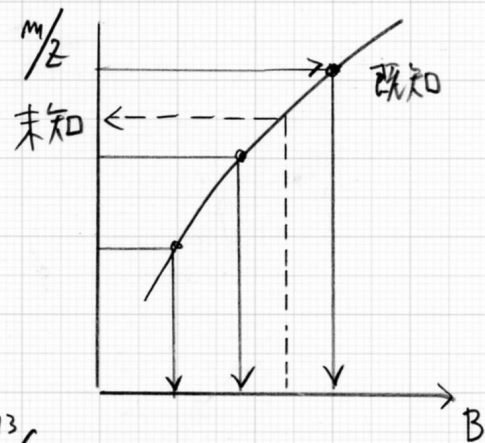
検出の方法: EB, TOF, 三重極, ...

しかしチャートから解釈する技術はあまり変わらない。
検量法による。校正が重要。

EB 電場磁場二重収束



スリットを通る条件にかたう
分子以外は全部壁をぶち。
注入量注意



m/z (m/e :古い) 「マス」ゲルーション

分解能高い。 ^{35}Cl と ^{37}Cl や ^{12}C と ^{13}C

→ 平均原子量ではなく 個々の核種質量を使う (これは整数)
Clは 12.011 を使わず ^{12}C には 12.0000

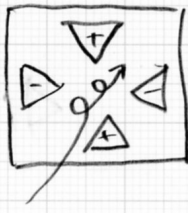
スリットをせまくすると さらに高分解 になり、

HRMS

→ N_2 28.0062, CO 27.9949, CH_2N 28.0187, C_2H_4 28.0313
(中性子数と陽子数と電子数の和にちがひなのは質量欠損)

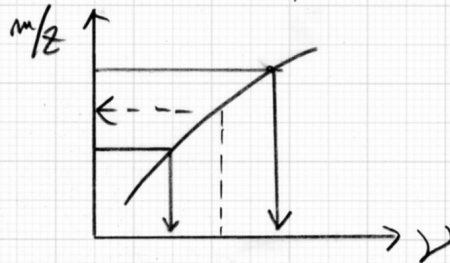
分子量の 5ppm の精度があれば 区別付けられる。
元素分析代用

四重極型 (1, 1型化できる)



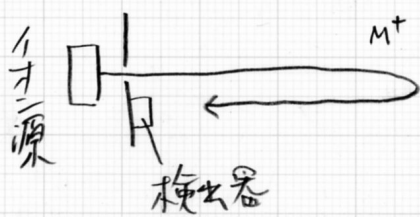
電場を交流で回す。

らせんを描いて抜けずに特定のイオンに限る。
それ以外のイオンは壁に付着。

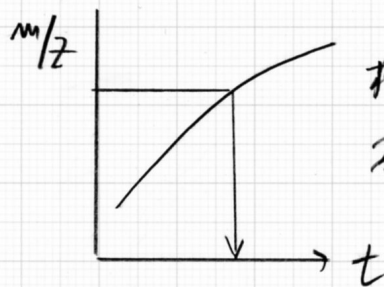


検量線描軸は周波数

飛行時間型 (TOF)

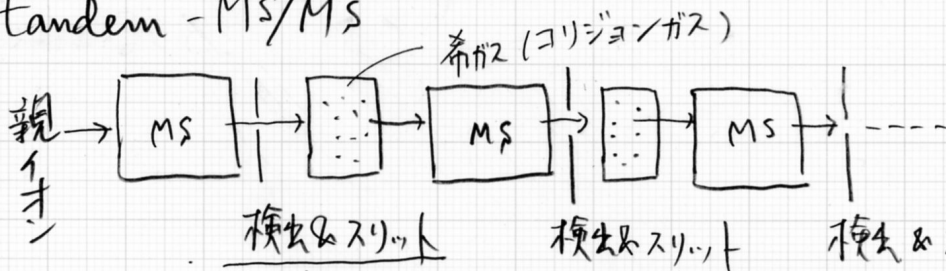


反跳電場



検量線軸は
飛行時間

tandem-MS/MS



検出スリット 検出スリット 検出スリット
特定のフラグメントを選んで次のMSの入力とする。
混合物に強い。シーケンシングが可能

MS からわかること

1. 分子量

2. 組成

ハロゲンパターン $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 100/32.5$, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} = 100/98$

硫黄パターン $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 100/4.4$

窒素ルール Mが奇数なら窒素原子数奇。

3. 構造

安定なカチオン種 (3°, ベンジル, アリル, オキリ, P-フェニル...)

容易な脱離反応 (-HX, -H₂O, McLafferty, 逆DA...)

分子分光学のヒエラルキー

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{電子}} + E_{\text{振動}} + E_{\text{回転}} + \dots$$

分光学	紫外可視	赤外	マイクロ波
エネルギーオーダー	数万 cm^{-1}	数千~数百 cm^{-1}	数 cm^{-1}
帰属	$\pi-\pi^*$ $n-\pi^*$...	ν 伸縮 ν 変角 ...	慣性モメント

量子化構造のおかげで、見当はずれの波長帯では励起できない。
しかし ν の下の階層が 微細構造として検出される。たとえば
電子吸収・蛍光帯の振動構造や、振動スペクトルの回転構造など。

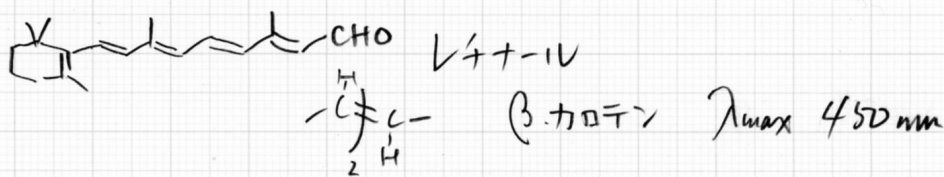
UV/Vis

π 共役系の井戸型ポテンシャルが良い近似を与える。

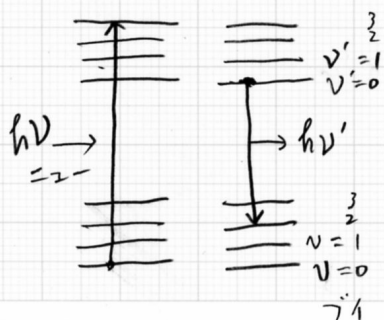
ベンゼン 6π $\lambda_{\text{max}} 254 \text{ nm}$ 二山より長いと長波長 ex T5UV 210nm
短いと短波長 ex ジェン 210nm

Hg 波長と一致

可視領域 380nm ~ 760nm をこせよ。



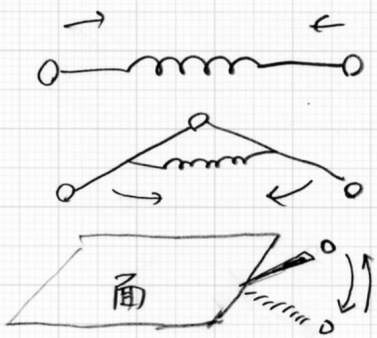
蛍光スペクトルに見られる Stokes シフト



分子では振動にエネルギーをとられる。 $\nu > \nu'$

(\leftrightarrow 原子では振動がない。 $\nu = \nu'$
キルヒホッフの法則)

IR



振動のエネルギー - 量子化されている
バネ定数 (力の定数)

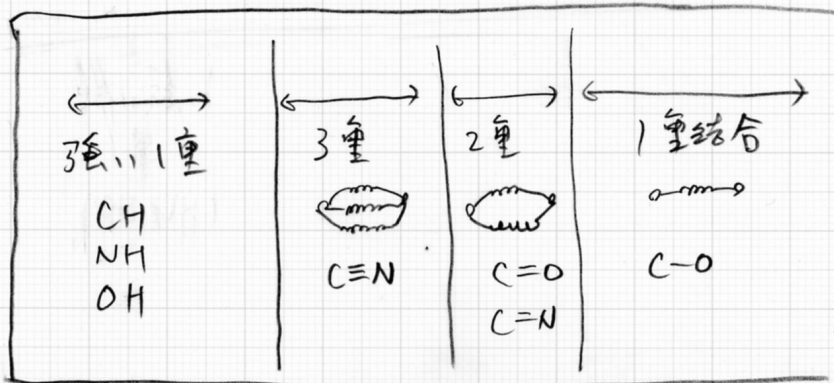
フックの法則 (放物線近似) ν (調和振動子)

$$U = \frac{1}{2} k x^2$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

「指紋領域」 - 一度で同定に使う $< 1600 \text{ cm}^{-1}$

「特性吸収」 官能基を言っている。



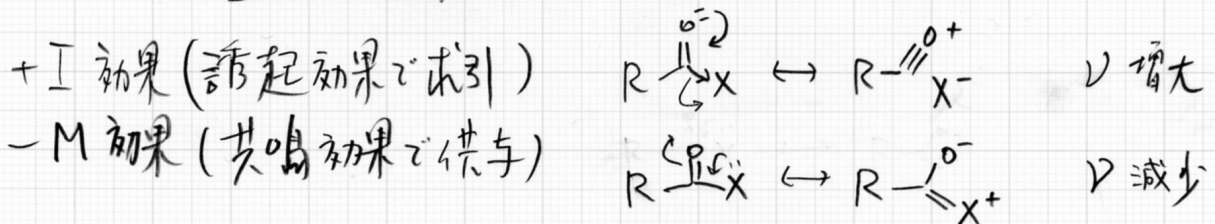
換算 $\lambda \times E$
 $250 \text{ nm} = 4 \text{ 万 } \text{cm}^{-1}$
 $8000 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$

$\tilde{\nu}$ 4000 cm^{-1} 3000 2000 1500 400 cm^{-1}
 λ 2.5 μm 25 μm

1-スブブティ

良く調査した = カルボニル基

置換基効果 が特に 顕著なの? 同じ官能基がわかる。



X =	Cl	OH	OR	SR	NH ₂
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	1815~1785	1760	1750-1740	1720-1690	1695-1650