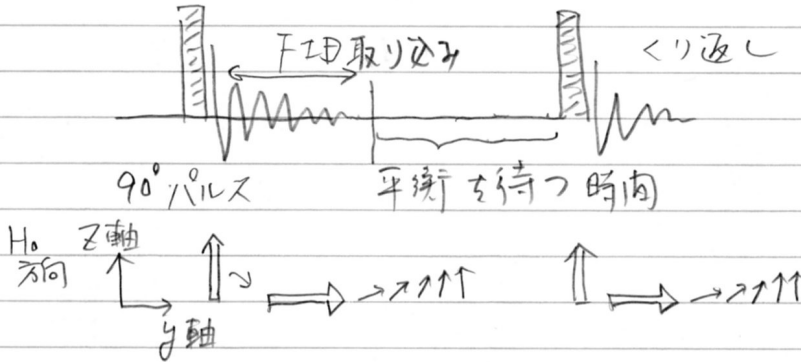


多次元NMR

パルス系列とは？

一次元の場合 90°パルス (ラジオ波) で磁化。磁化の減衰を計る。



↓
実際には歳差運動のy成分をみる

↓
三角関数波振動

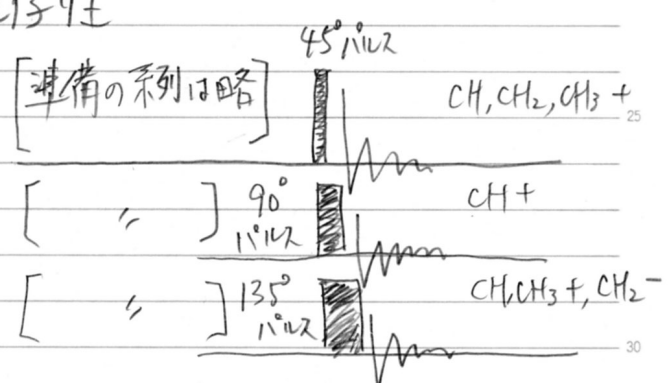
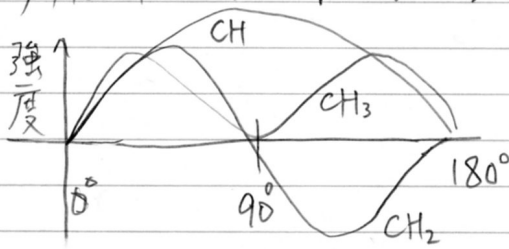
¹³Cの¹Hデカップルとは、

¹Hチャンネル (検振器) [〇 ———— 〇 on で¹Hを飽和]

¹³Cチャンネル () [〇 ———— 〇]

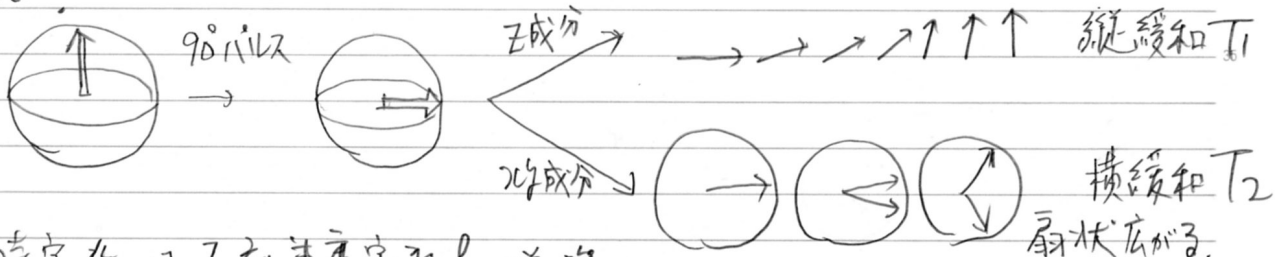
- 核オーバーハウザー効果で¹³Cのシグナルが強くなる。
- カップリングが小さいのでシグナルが高く出てシフト読みやすい。
- X X4H、X4V、X4N、X4Z、カ7の別がない。

¹³Cシグナルの磁化傾角と強度依存性



DEPT測定と呼ばれる。

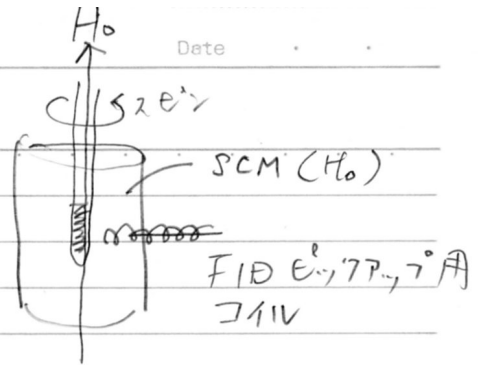
緩和とは？



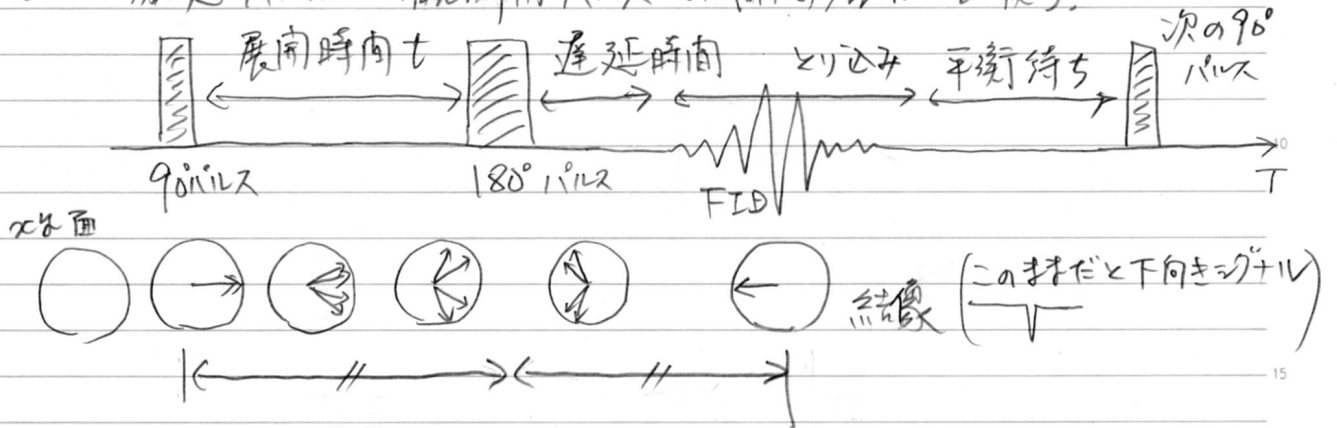
時定数は反応速度定数kの逆数、
T1とT2は原因が異なる。

スピノエコー

FIDは x 軸成分だけを測る
 z 成分を測りたい場合は 90° パルス or 270°
 y 成分を反転させたい場合は 180° パルス



そこで 励起パルスと観測用パルスの組み合わせを使う。

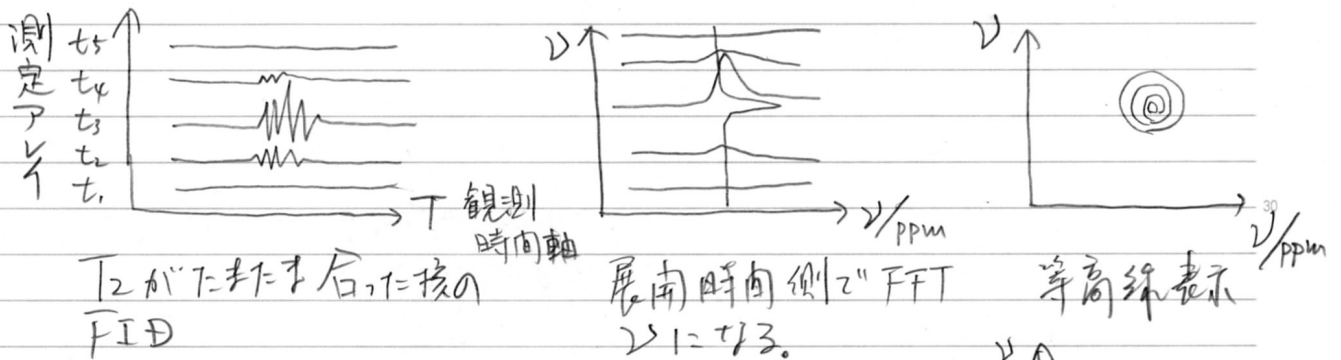


T_2 は NMR 核の周辺環境において変化する。
 周辺の NMR 活性核による磁場不均一性
 スピン-スピン緩和ともいう

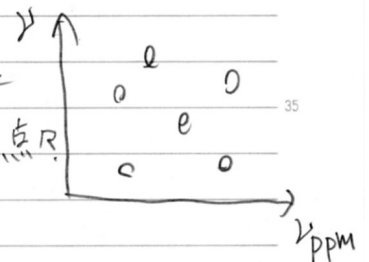
二次元 NMR

スピノエコーは 検出パルス系列の 1 種にすぎないが、

展南時間 (≒ 遅延時間) を変えつつ繰り返し測定のアレイを組む。



異なる核は異なる最適 T_2 を持つ。→ 等高線表記で点 R

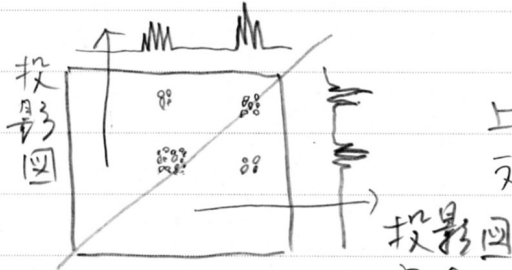


アレイは 2^m 個で組む ← FFT の要請。

HC COSY は 1H 検出が速い。HMQC Heteronuclear Multiquantum Coherence
 HMBR, Heteronuclear Multibond Coherence

二次元NMR 読み方 (描き方)

等高線 (contour) の指定 欲しいシグナルが見えるように足切り可能。



上軸と下軸は同一スペクトルに72%とせば
対角処理 (平均化) で SN 向上。

実際はきれいに測った一次元図を見る

HH COSY

対角はいつも出る。非対角にカップリングの相棒「ひと筆描き」
重畳するHシグナルを分離できる。枝分かれ追跡可能。

CH COSY (ヘテロ COSY, 旧い, 遅い)



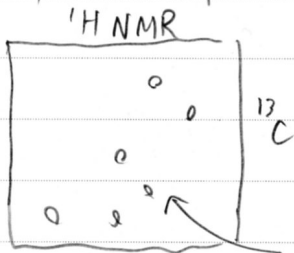
^{13}C は 結合Hのカップリング, 緩和,
分極移動, NOE すべて受ける。

^{13}C NMR から ^1H の情報を抽出可能。

^{13}C 用のパルス系列と測定

相関は結合を表す

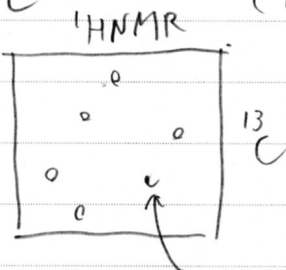
HC COSY (通常 HMQC はこれを指す) (速い, 主流)



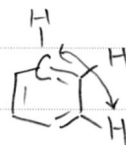
^1H 検出で ^{13}C 情報を抽出可能。

相関は結合を表す。

HMBC (Multiband Coherence)



相関は long-range 結合を表す



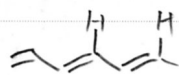
J_{CH} 大 (7-10 Hz で減衰)

J_{CCH} 小

J_{CCCH} 中 (意外と大きい)



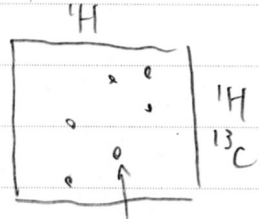
HH も CH も



W型コシホX-コシホで意外に出る, 共役系も出せる

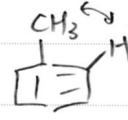
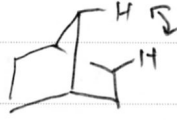
二次元NMR 続き

NOESY

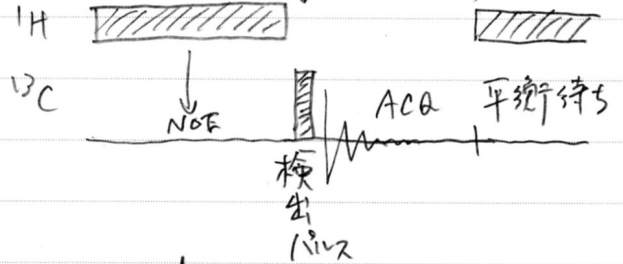


相関は近距離を示す。

核オーバーハウザー効果は距離で表れる。



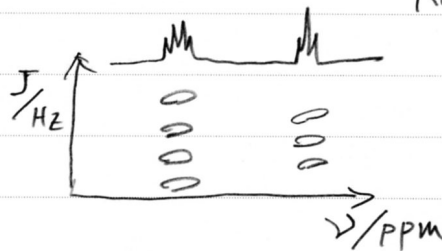
[準備パルス略]



以下, 色々実用したん。

J-分解

Jを定量するとき



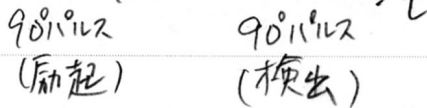
INADEQUATE

¹³C-¹³C 相関 (¹³C E イリッパしたん)

MRI の原理

T₁ 強調画像

$$M_z = M_{z0} (1 - e^{-\frac{t}{T_1}})$$

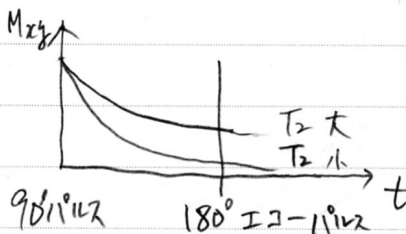


スピン-格子緩和

親水, 親油, 粘性, 温度, ... など T₁ 変化

T₂ 強調画像

$$M_{xy} = M_{xy0} e^{-\frac{t}{T_2}}$$



スピン-スピン緩和

周辺の H, ヘモグロビン (!)
↓ BOLD 法

どうやって断層を? → Gradient Field

共鳴条件を動かす

