

# NMR

NMR 活性核 偶数核以外の「小磁石」

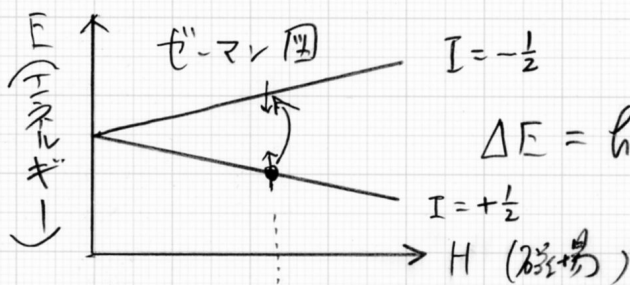
OK:  $^1\text{H}$  (Hのほとんど),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , F, Cl, Si, ...

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

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

$^1\text{H}$  素粒子で基本物理定数

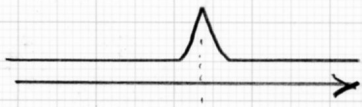
どのプロトンも同じ磁場でひっくり返る。



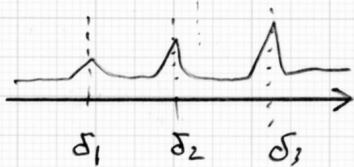
NMR, ESR, MRI, etc.

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

$$\nu \propto H$$



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  
 $^1\text{H}$  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

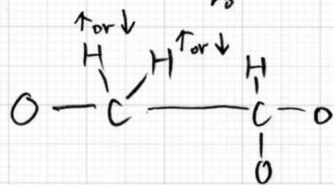
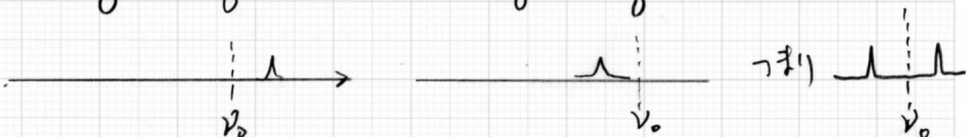
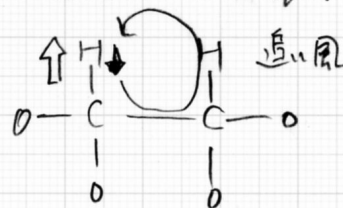
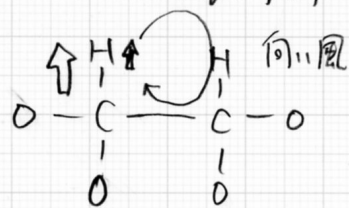
## 3. カップリング

1Hにとって近くの12Cや16Oは磁石でいから影響されず。

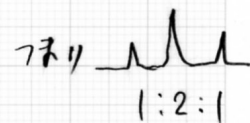
(13Cにとって近くの1Hからほぼいつも影響を受ける。デカップル測定)

1H-1Hカップリングの例。

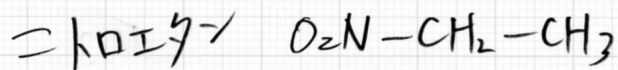
n+1本の2項展開係数の強度比で分裂。



これは4つの場合。



## トースタティ-



化学シフト: NO<sub>2</sub>基の近さ

面積: 2/3

カップリング: q, t

quartet triplet

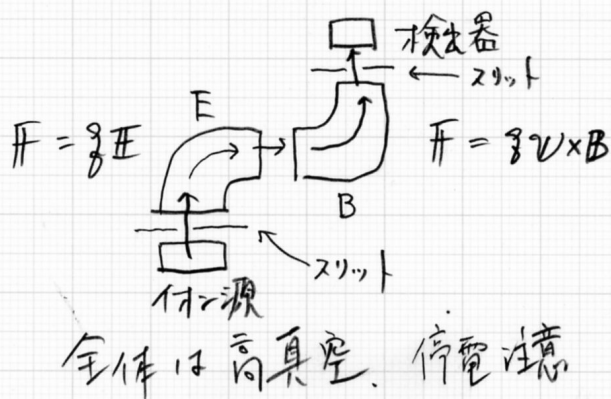
MS 分子をイオン化して  $M^+$  を検出  
 あるものはフラグメント

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

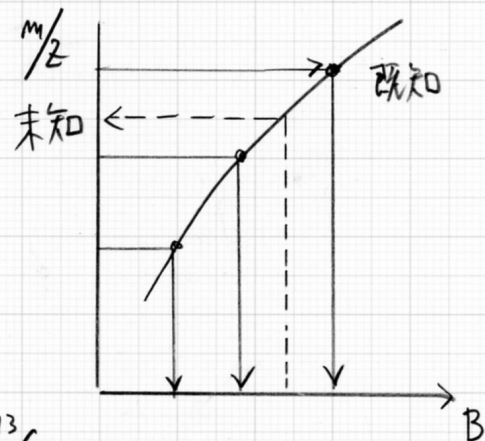
検出の方法: EB, TOF, 三重極, ...

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。較正が重要。

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」 「ダルトン」

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

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

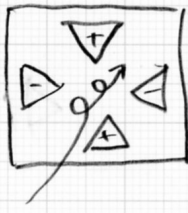
スリットをせまくすると さらに高分解 になり。

HRMS

→  $\text{N}_2$  28.0062,  $\text{CO}$  27.9949,  $\text{CH}_2\text{N}$  28.0187,  $\text{C}_2\text{H}_4$  28.0313  
 (中性子数 + 陽子数 - 電子数の和に等しいのは質量欠損)

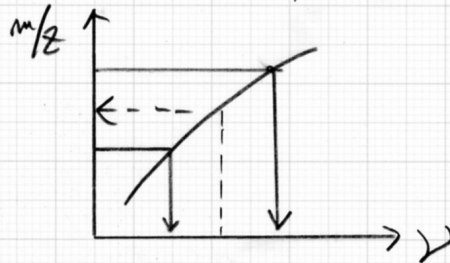
分子量の 5ppm の精度があれば 区別付けられる。  
 元素分析代用

# 四重極型 (小型化できる)



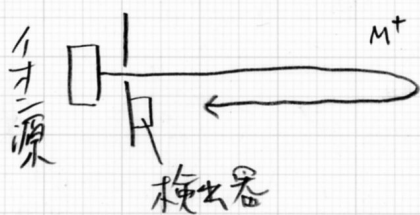
電場を交流で回す。

らせんを描いて抜けるとは特定のイオンに限る。  
それ以外のイオンは壁に付着。

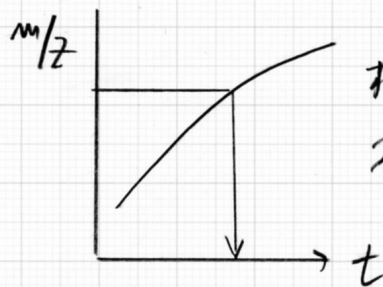


検量線描軸は周波数

# 飛行時間型 (TOF)

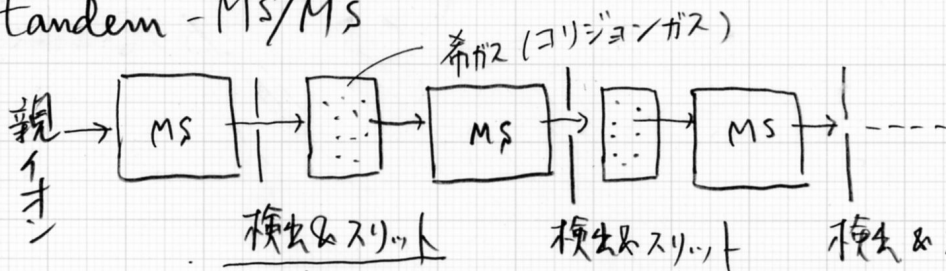


反跳電場



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。

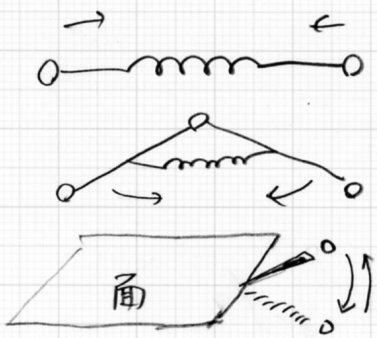
3. 構造

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, -H<sub>2</sub>O, McLafferty, 逆DA...)



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)

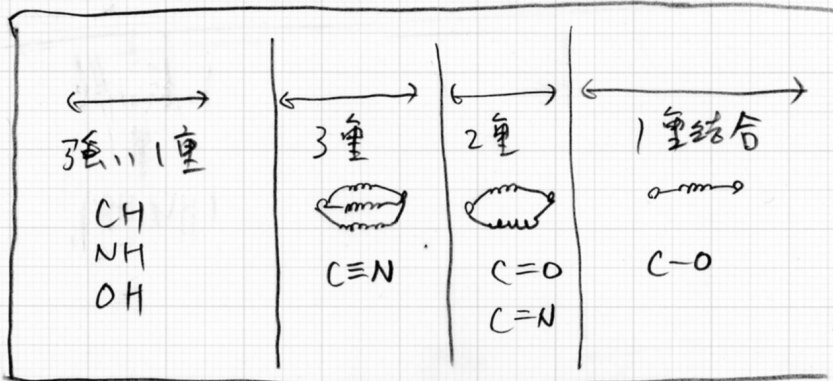
フックの法則 (放物線近似でしか調和振動子)

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

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

「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。



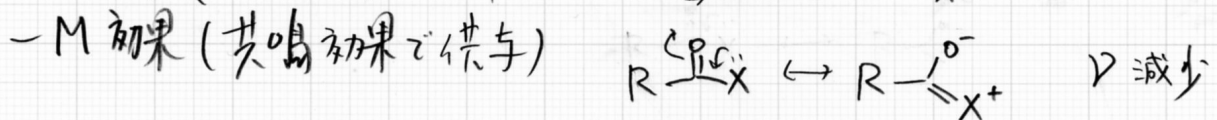
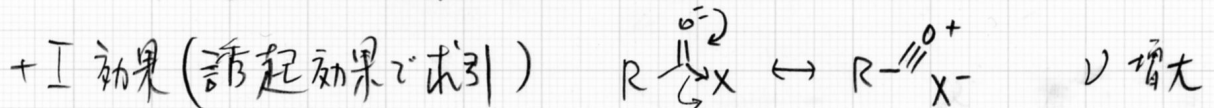
換算  $\lambda \times E$   
 $250 \text{ nm} = 4 \text{ 万 } \text{cm}^{-1}$   
 $8000 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$

$\tilde{\nu}$  4000  $\text{cm}^{-1}$  3000 2000 1500 400  $\text{cm}^{-1}$   
 $\lambda$  2.5  $\mu\text{m}$  25  $\mu\text{m}$

17-スプリー

良く調査するのはカルボニル基

置換基効果は特に顕著なので同じ官能基がわかる。

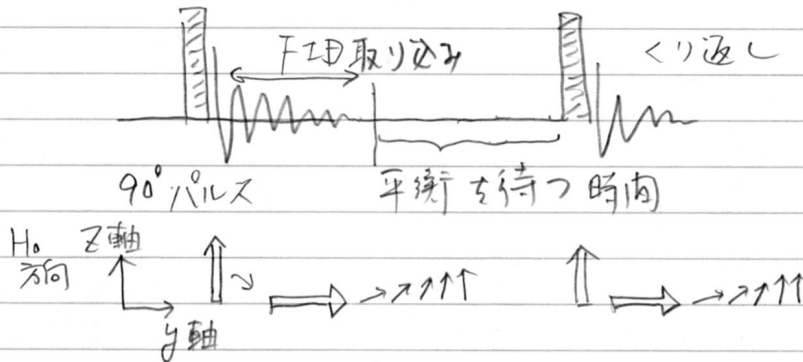


| X =                          | Cl        | OH   | OR        | SR        | NH <sub>2</sub> |
|------------------------------|-----------|------|-----------|-----------|-----------------|
| $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | 1815~1785 | 1760 | 1750-1740 | 1720-1690 | 1695-1650       |

# 多次元NMR

パルス系列とは?

一次元の場合  $90^\circ$  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

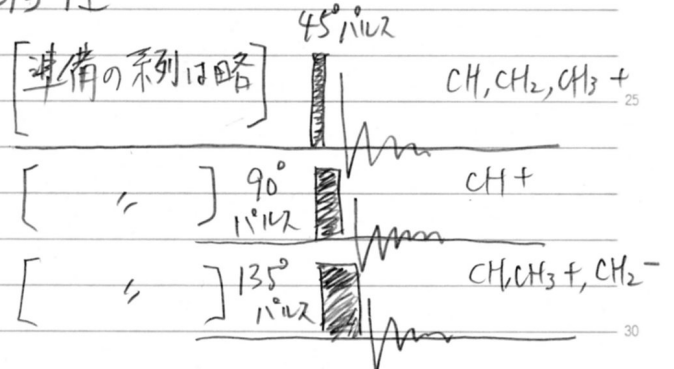
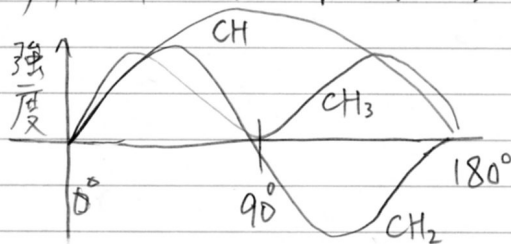
$^{13}\text{C}$  の  $^1\text{H}$  テカプルスとは,

$^1\text{H}$  チャンネル (検振器) すーと on で  $^1\text{H}$  を飽和

$^{13}\text{C}$  チャンネル ( )

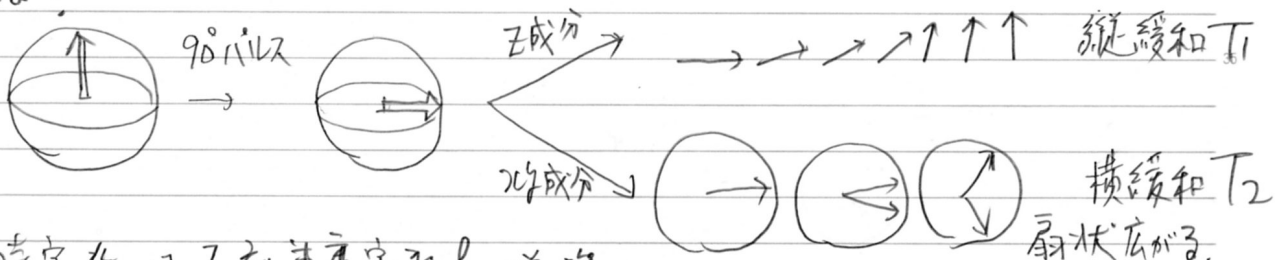
- 核オーバーハウザー効果で  $^{13}\text{C}$  のシグナルが強くなる。
- カップリングが強いのでシグナルが高く出てシフト読みやすい。
- X X4H、X4H、X4H、カ7の別がない。

$^{13}\text{C}$  シグナルの磁化傾角と強度依存性



DEPT測定と呼ばれる。

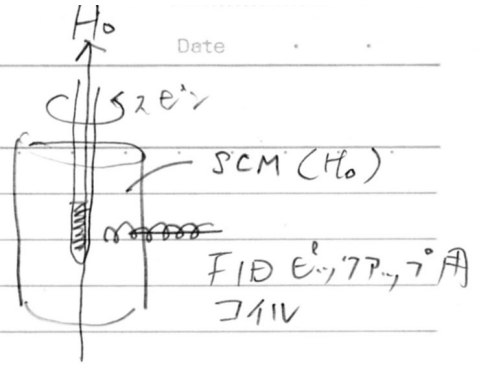
緩和とは?



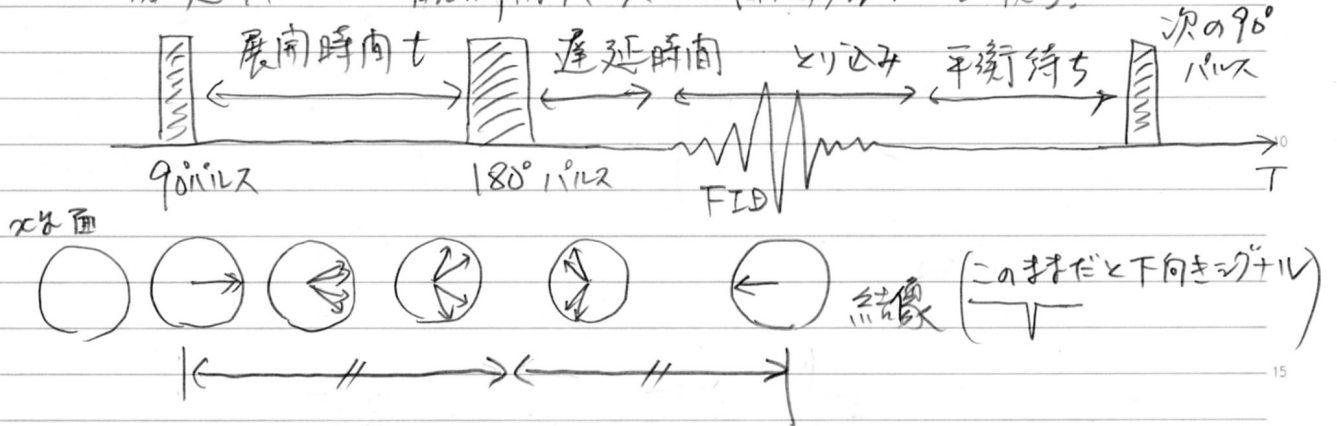
時定数は反応速度定数  $k$  の逆数、  
T1とT2は原因が異なる。

### 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  $90^\circ$  パルス or  $270^\circ$   
 $y$  成分を反転させたい場合は  $180^\circ$  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。

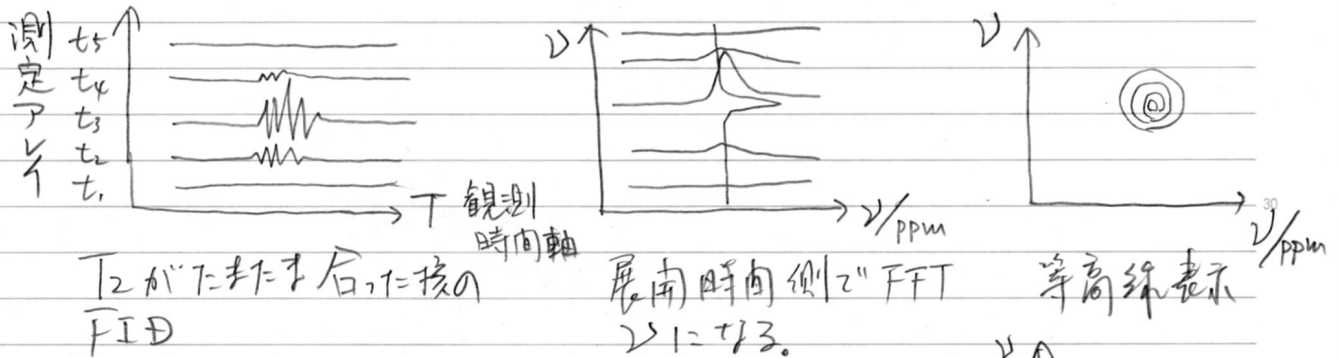


$T_2$  は NMR核の周辺環境において変化する。  
 周辺の NMR 活性核 による 磁場不均一性  
 スピン-スピン緩和ともいう

### 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。



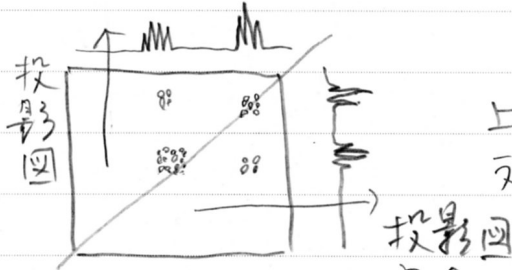
異なる核は異なる最適  $T_2$  を持つ。→ 等高線表示で点R

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)

等高線での指定 欲しいシグナルが見えるように足切り可能。



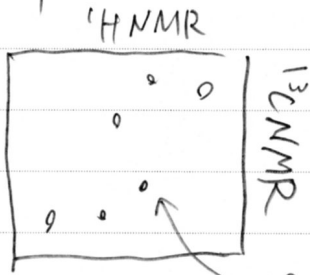
上軸と下軸は同一スペクトルに72するときは対角処理 (平均化) でSN向上。

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」重畳できる。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)



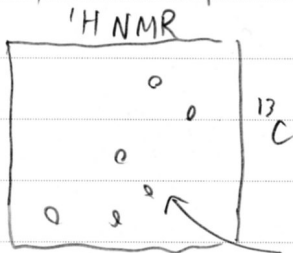
$^{13}\text{C}$  は 結合Hのカップリング, 緩和, 分極移動, NOE すべて受ける。

$^{13}\text{C}$  NMR から H の情報を抽出可能。

$^{13}\text{C}$  用のパルス系列と測定

相関は結合を表す

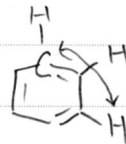
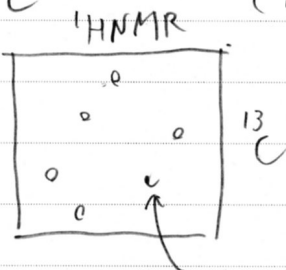
## HC COSY (通常 HMQC はこれを指す) (速い, 主流)



H検出で  $^{13}\text{C}$  情報を抽出可能。

相関は結合を表す。

## HMBC (Multiband Coherence)



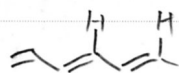
$J_{CH}$  大 (7-10 Hz で減衰)

$J_{CCH}$  小

$J_{CCCH}$  中 (意外と大きい)



HH も CH も

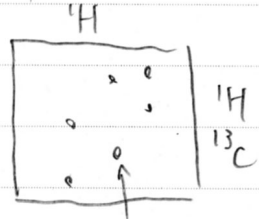


W型コシホX-シヨシで意外に出る, 共役系も出せる

相関は long-range 結合を 示す

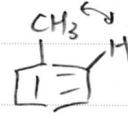
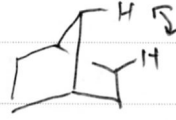
# 二次元NMR 続き

## NOESY

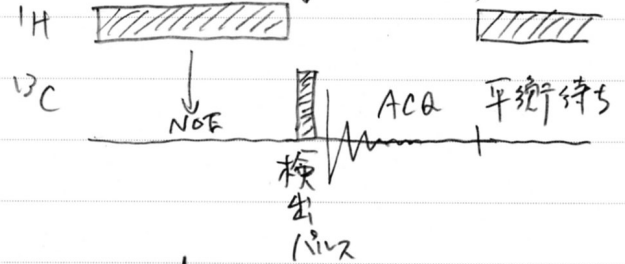


相関は近距離を示す。

核オーバーハウザー効果は距離で表れる。



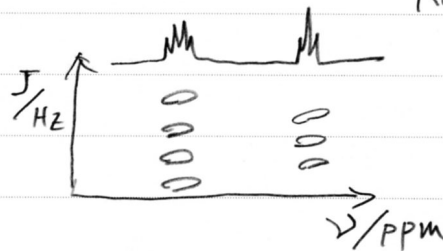
[準備パルス略]



以下, 色々実用したん。

## J-分解

Jを定量するとき



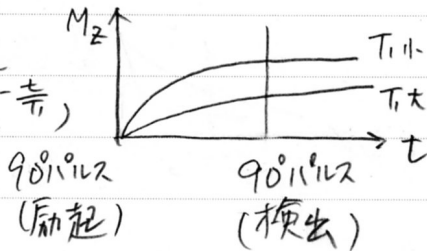
## INADEQUATE

<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 相関 (<sup>13</sup>C E イリッパしたん)

## MRI の原理

### T<sub>1</sub> 強調画像

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

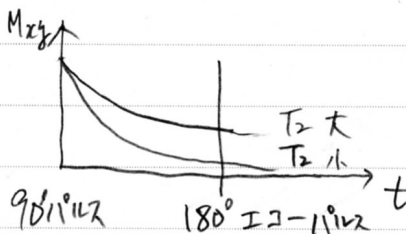


スピン-格子緩和

親水, 親油, 粘性, 温度, ... など T<sub>1</sub> 変化

### T<sub>2</sub> 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

