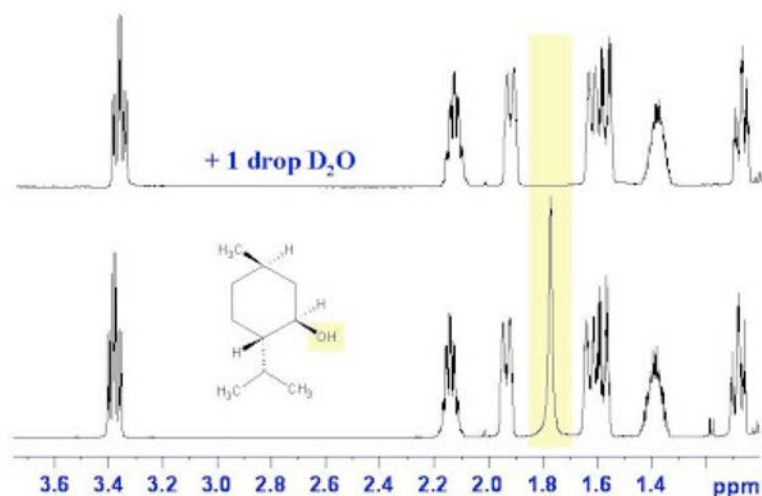


重水素化とシグナルの変化：プロトン交換と同位体シフト

酸性プロトンは重水の添加により交換が起こる

有機分析化学第6回(2020/4/30)

Partial ^1H NMR Spectrum of Menthol in CDCl_3



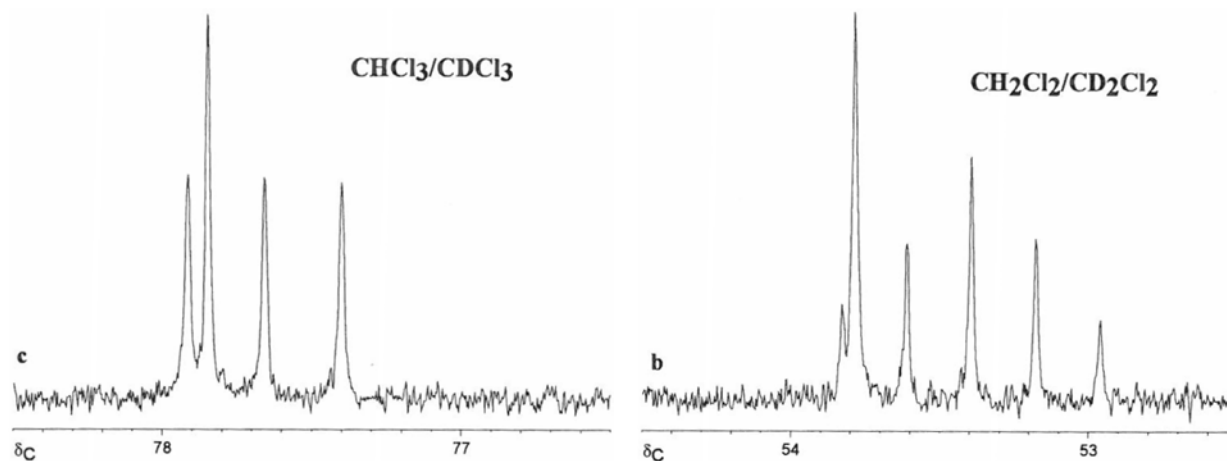
OHまたはNHプロトンがある場合に
重水を添加するとODやNDとなり

=

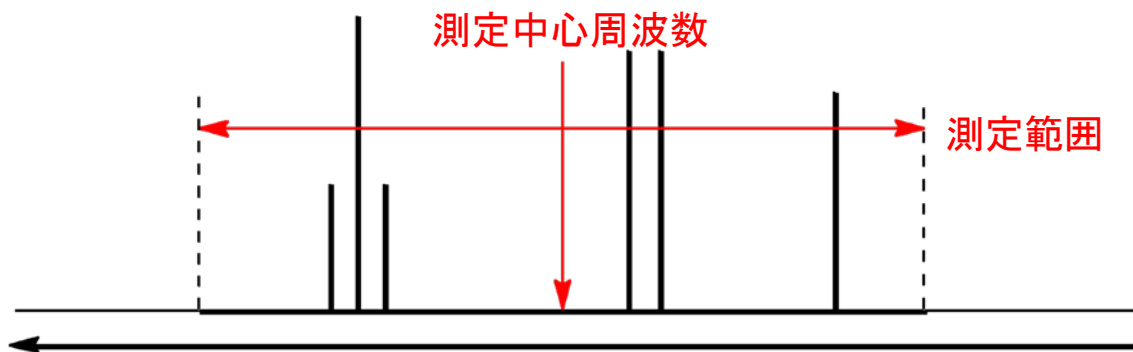
<http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.jp/2007/10/proton-nmr-assignment-tools-d2o-shake.html>

重水素が置換した核は軽水素が置換した核と化学シフトが異なる

^{13}C NMRスペクトル(^1H とのカップリングは見えていない)



測定条件：スペクトル幅・中心周波数・データポイント数



例：

	Bruker	JEOL
データポイント数	TD	x_points
測定範囲	SW	x_sweep
観測核	NUC1	x_domain
測定中心化学シフト	O1P	x_offset

Bruker TopSpinの条件設定ウィンドウ

The screenshot shows the 'AcquPars' window in Bruker TopSpin. The 'Experiment' section is expanded, showing parameters like PULPROG (zg30), AQ_mod (DQD), TD (65536), DS (2), NS (16), and TD0 (1). The 'Width' section is also expanded, showing SW [ppm] (19.9979), SWH [Hz] (10000.000), AQ [sec] (3.2767999), FIDRES [Hz] (0.305176), and FW [Hz] (125000.000). Red annotations highlight 'データポイント数' (Data points) next to TD and '測定範囲(ppm)' (Measurement range (ppm)) next to SW.

※金属錯体中のヒドリド配位子は
高磁場にシグナルを示す

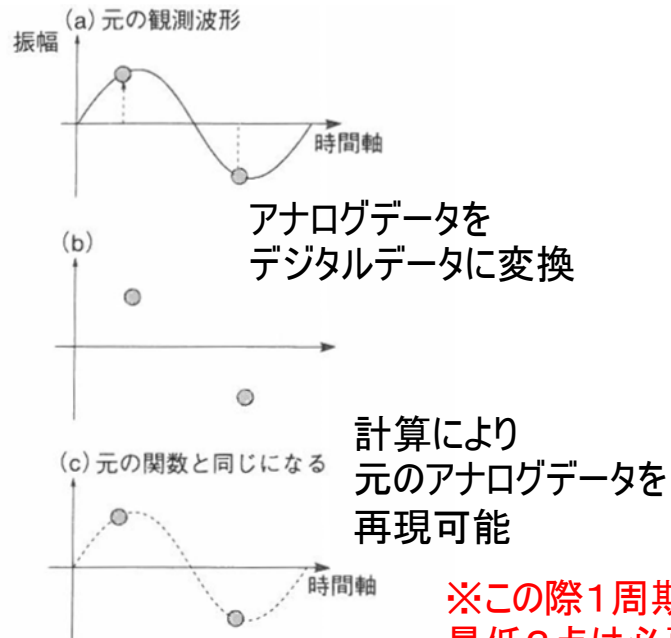
→測定範囲の変更が必要

The screenshot shows the 'Nucleus 1' window in Bruker TopSpin. The 'Nucleus' section is expanded, showing parameters like NUC1 (1H), O1 [Hz] (3088.01), O1P [ppm] (6.175), SFO1 [MHz] (500.0530880), and BF1 [MHz] (500.0500000). Red annotations highlight '観測核' (Observed nucleus) next to NUC1 and '測定中心化学シフト' (Measurement center chemical shift) next to O1P.

シグナルの折り返し現象：測定範囲

観測波形のデジタル化

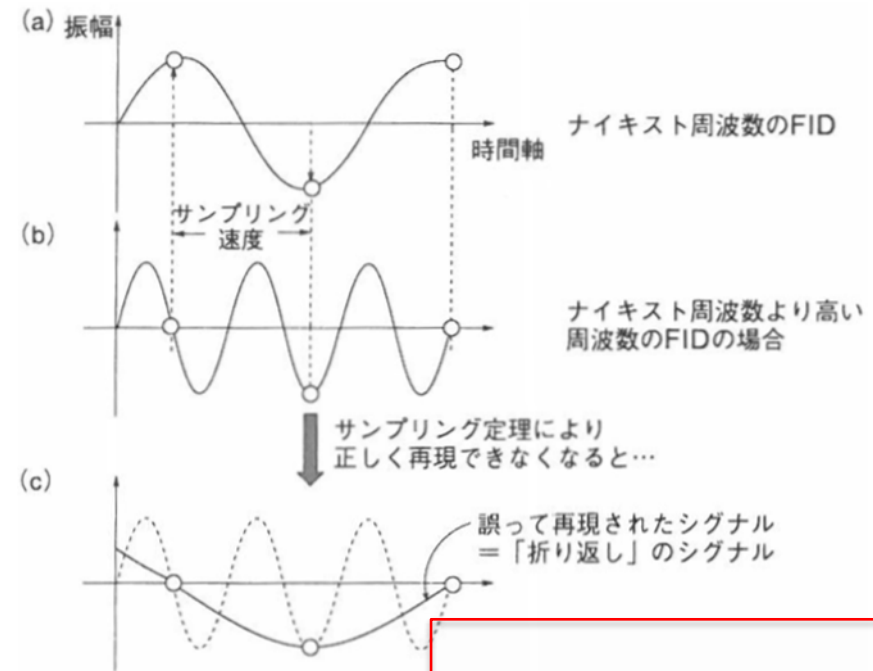
サンプリング数が足りないと・・・



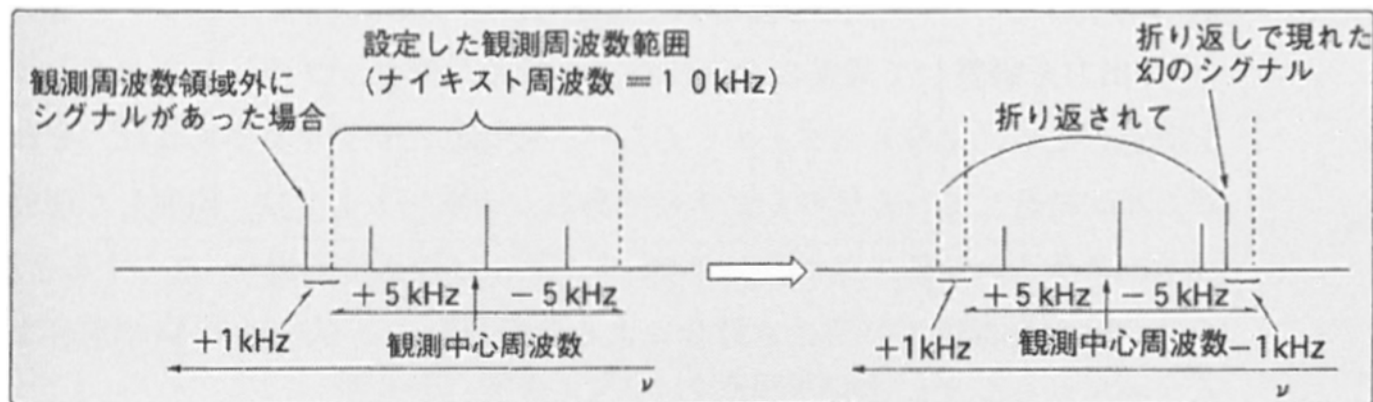
※この際1周期あたり
最低2点は必要
＝サンプリング定理

図 3-12 サンプリング定理の利用

- (a) の観測波形の 1 周期の間の 2 点だけを読み取り、
(b) の 2 点を通るような sin 関数を考えると、
(c) のような元の観測波形と同じものが現れる。



具体的なイメージ

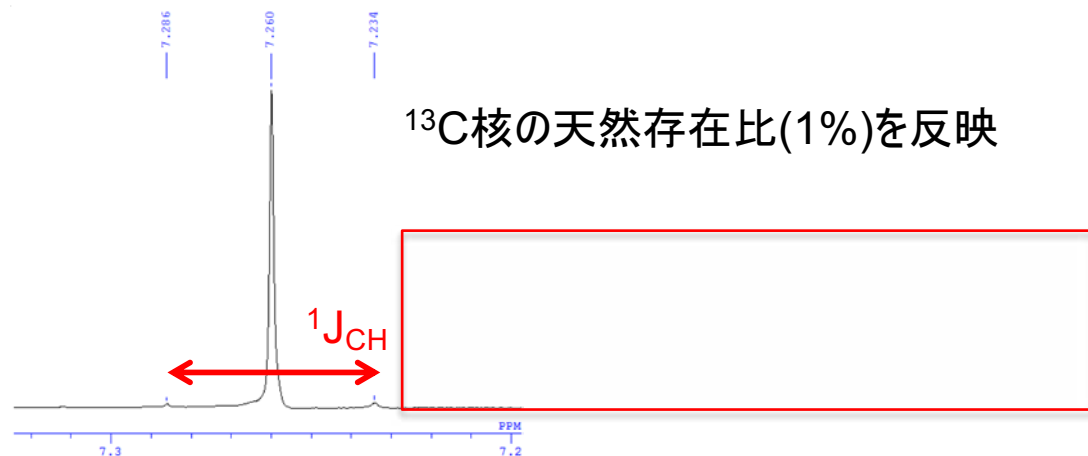


※測定範囲を変えて測定すれば
折り返しを確認できる

^1H と他の核のカップリング

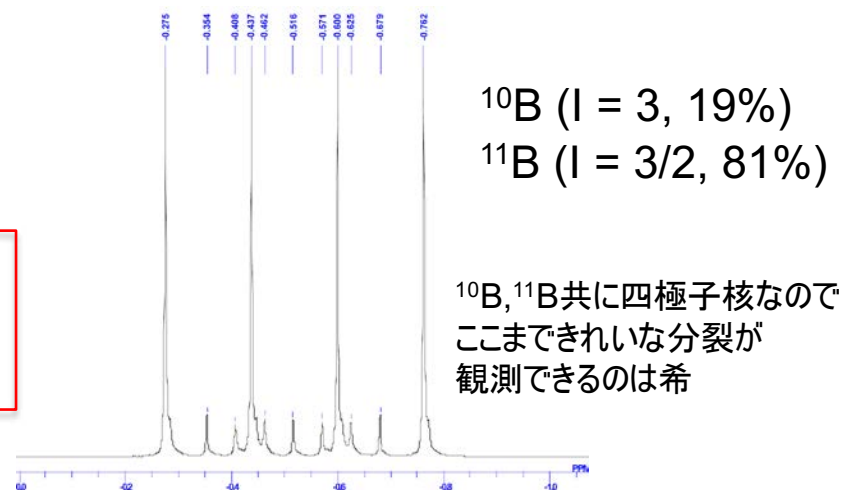
^{13}C とのカップリング

CHCl_3 の ^1H NMRスペクトル



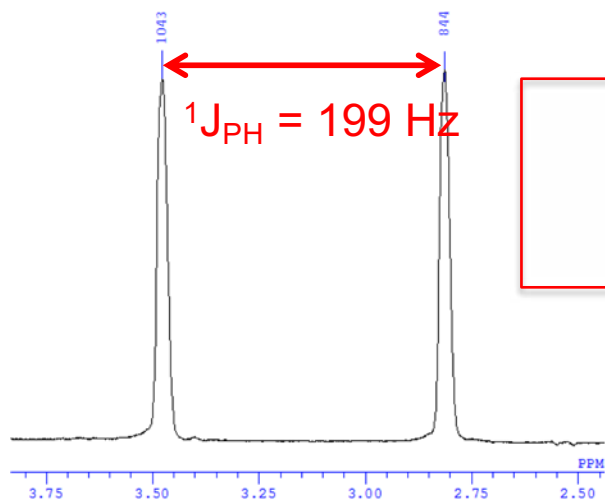
^{10}B および ^{11}B とのカップリング

LiBH_4 の ^1H NMRスペクトル

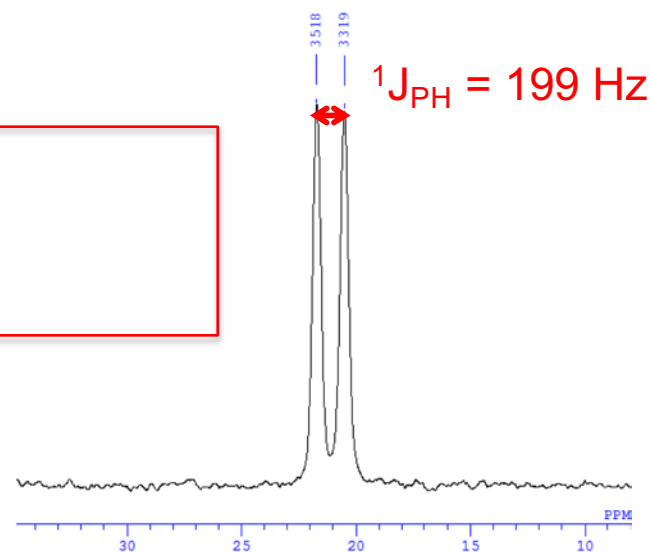


^{31}P とのカップリング

HP^tBu_2 の ^1H NMRスペクトル

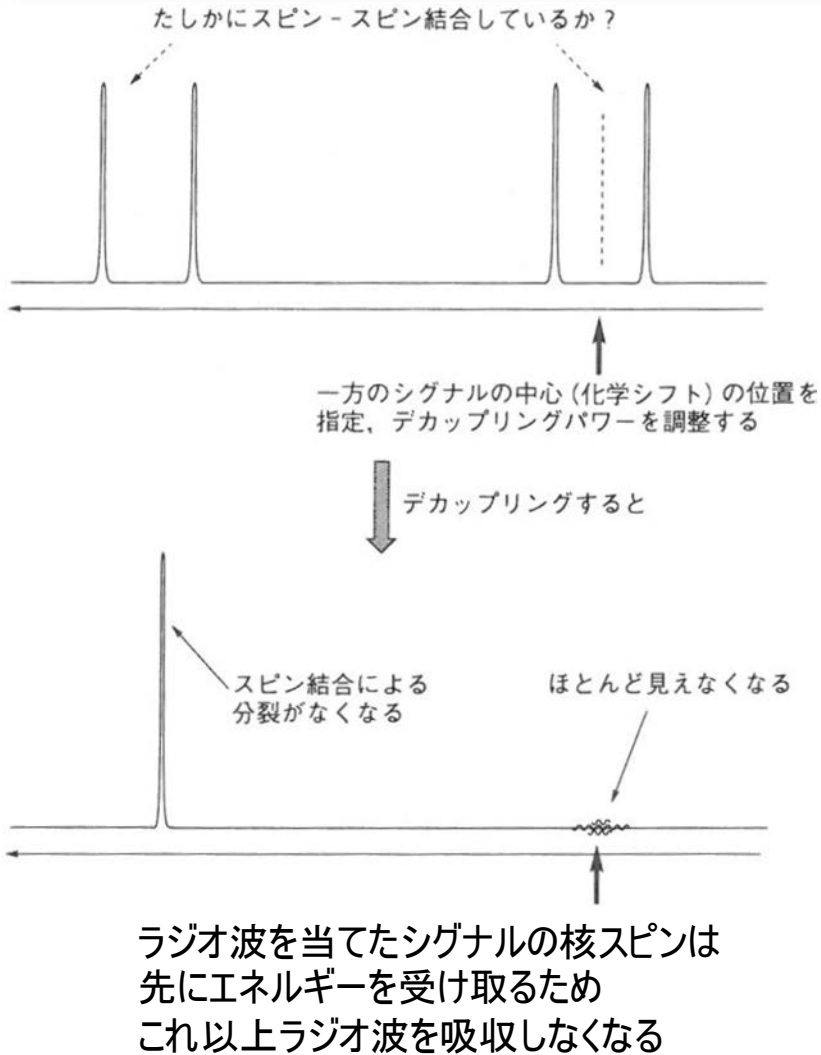


HP^tBu_2 の ^{31}P NMRスペクトル

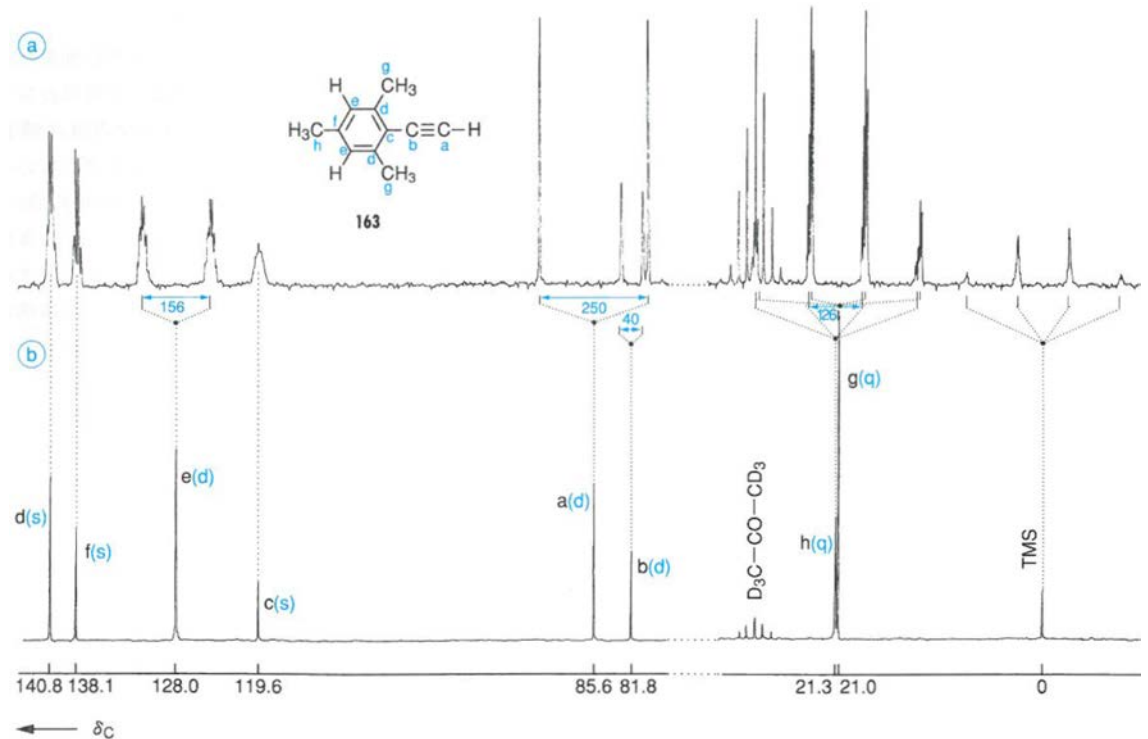


スピンデカップリング: カップリングを消す方法

選択的デカップリング



ブロードバンド(広帯域)デカップリング



ブロードバンドデカップリングの利点

- (1) シグナルの本数が少なくなること
- (2) (nOeにより)シグナル強度が増すことでS/N比が大きくなって解析しやすくなる
(¹Hが結合した¹³Cのみ、4級はほとんど強度が増えない)

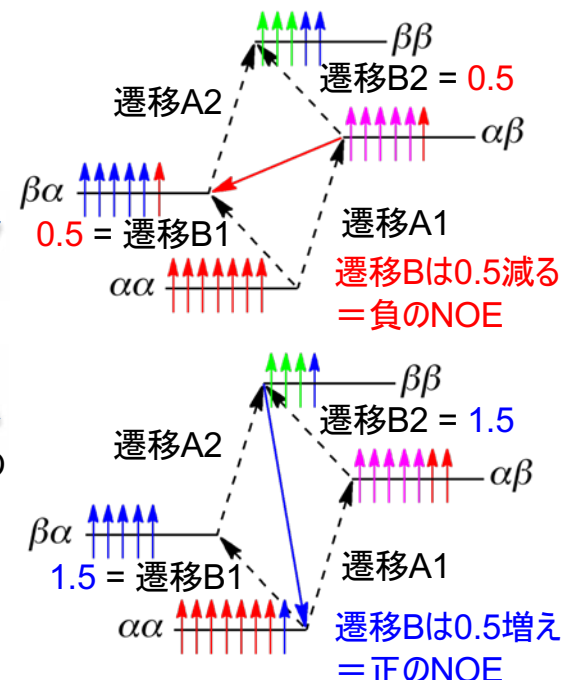
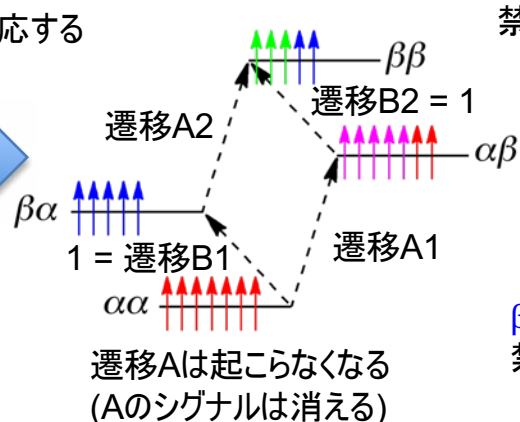
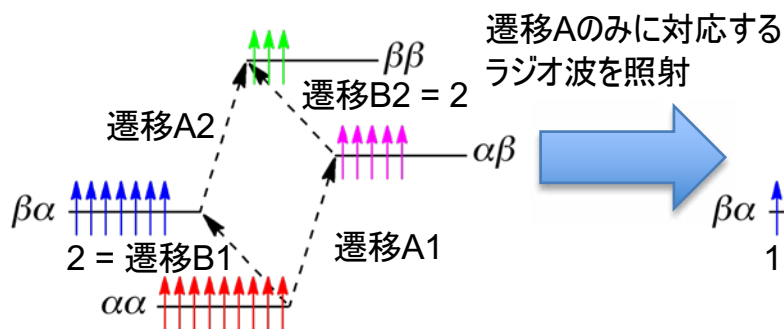
NOE (nuclear Overhauser effect): 核オーバーハウザー効果

シグナルの飽和とnOe

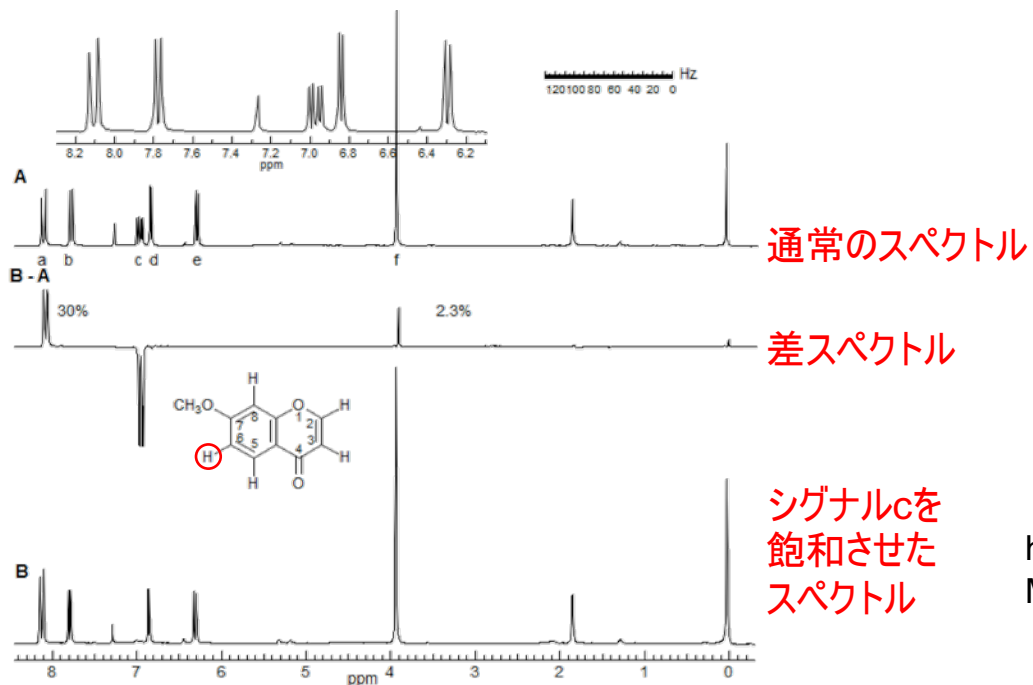
これらの禁制遷移は
双極子-双極子緩和なので
距離の6乗に反比例して減少
=空間的に近くの核に対して影響

αβからβαへの
禁制遷移

ββからααへの
禁制遷移



NOE差スペクトル: 空間的に近接した核の判定

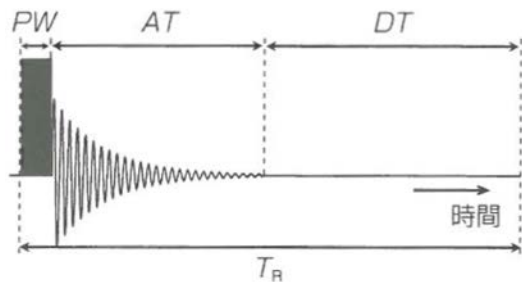


<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/08-tech-02-noe.htm>
Magn. Res. Chem. 1985, 23, 90.

パルス系列：特殊測定への第1歩

パルス系列:

最もシンプルな¹H NMRスペクトル測定



PW: pulse width = パルス幅 ($\sim \mu\text{s}$)

AT: aquisition time = データ取り込み時間 ($\sim \text{s}$)

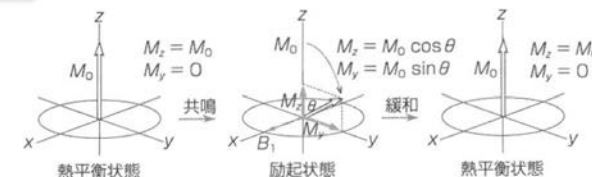
通常はFIDの絵が描かれる

DT: delay time = 遅れ時間 ($\sim \text{s}$)

二回目の積算を開始するまでに待つ時間

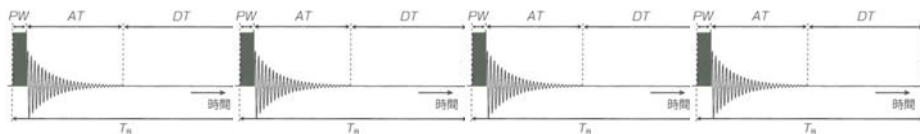
→磁化ベクトルの緩和を待つ時間

T_R : pulse repetition time = パルス繰り返し時間



パルスは磁化ベクトルを倒すことを思い出せ

例: 4回積算する場合は
パルスを当てる～データ取り込み～遅れ時間
のサイクルが4回繰り返される



$AT = N/2SW = 1/DR$

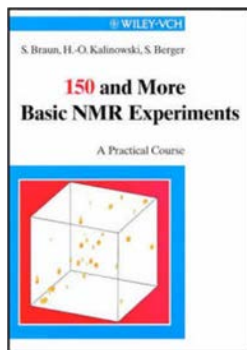
N: number of point = データポイント数 (個)

SW: spectral width = スペクトル測定幅 (Hz)

DR: digital resolution = デジタル分解能 (Hz/個)
(小さいと高分解能)

Nを増やすとDRが小さくなりATも長くなる
SWを増やすとATは短くなる

追加参考書



講談社「有機化学のための高分解能NMRテクニック」

D.W.ティモシー・クラリッジ 著、竹内敬人・西川 実希 訳

ISBN: 9784061543140

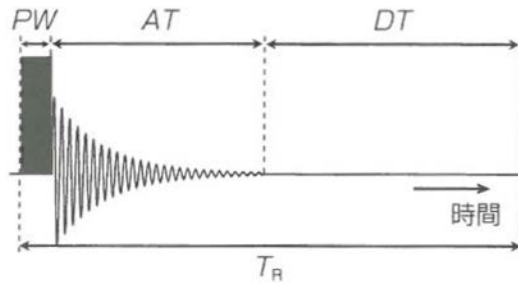
Wiley-VCH, "150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course"

Siegmar Braun, Hans-Otto Kalinowski, Stefan Berger 著

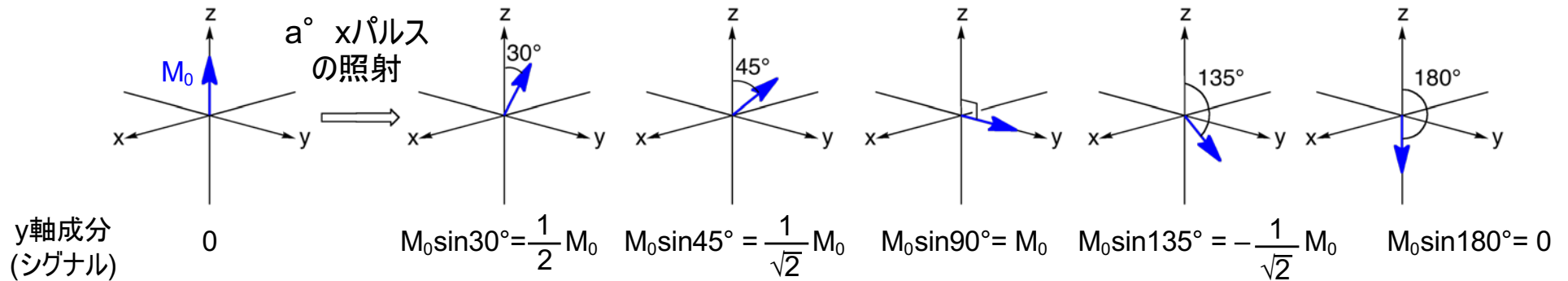
ISBN: 9783527295128

基本測定: 90° パルス測定

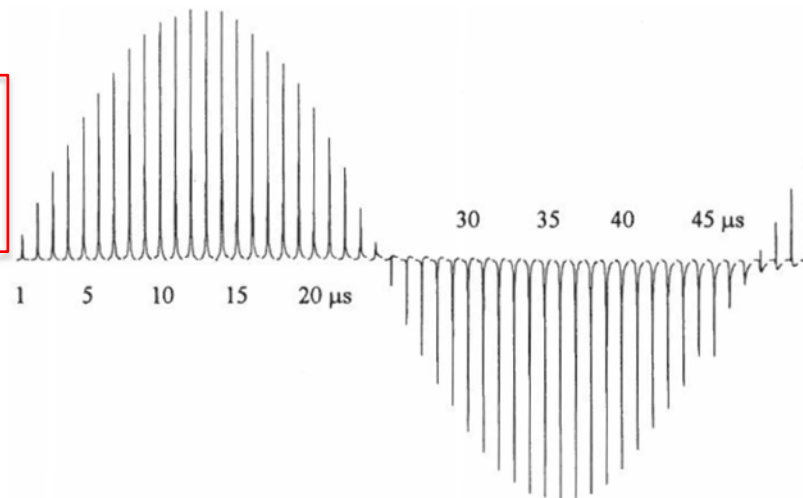
90° パルスの正確な決定



PWの時間を変えながら測定を何度も行う
PWの時間が短ければ磁化ベクトルが倒れる角度が小さい

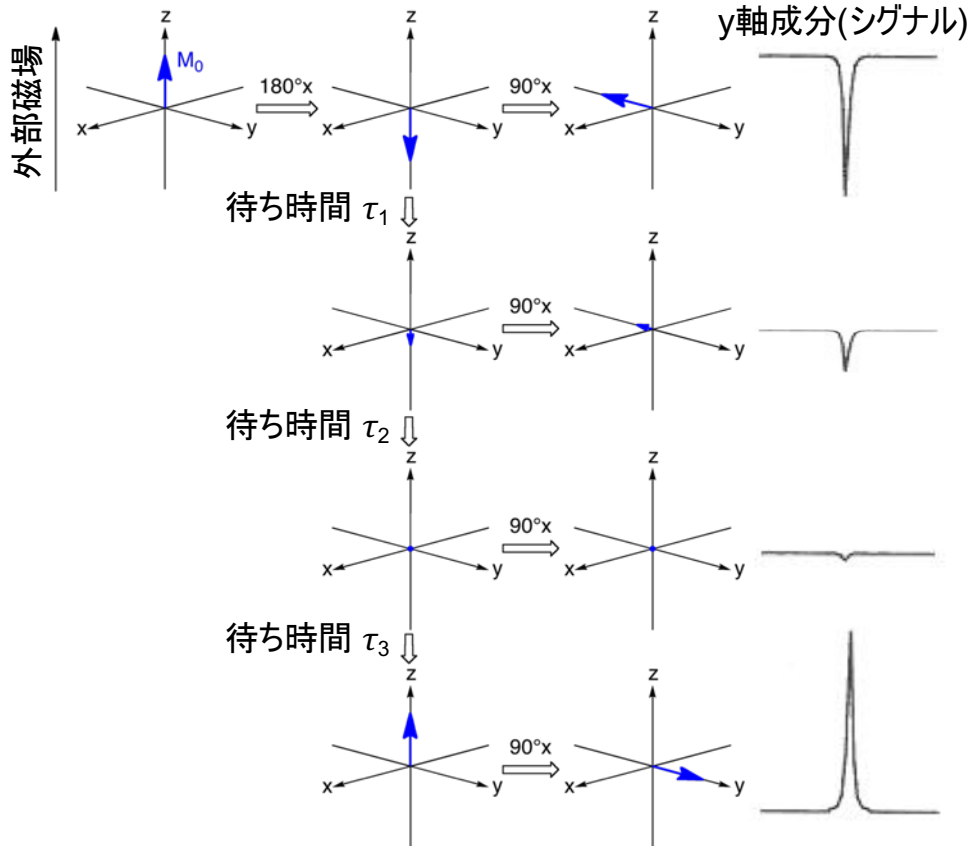


シグナル強度とPW(μs)をプロットすると
sin(PW)のカーブを描く



基本測定②: T_1 (縦緩和時間)測定

T_1 の正確な決定 : 90° パルスと 180° パルスを使った



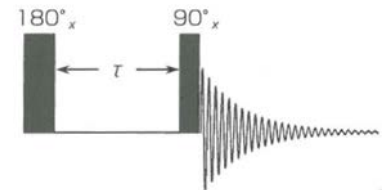
180° パルスの後に待ち時間無しで
 90° パルスを照射すると
 磁化ベクトルは 270° 方向へ
 =y軸成分は

180° パルスの後にz軸成分の減衰を待って
 90° パルスを照射すると、z軸が0になる前は
 磁化ベクトルは 270° 方向へ
 =y軸成分は

z軸成分が0の時は 90° パルスを当てても0

z軸成分が完全に回復した後に
 90° パルスを照射すると
 磁化ベクトルは 90° 方向へ
 =y軸成分は

反転回復法の
 パルス系列



待ち時間 τ を変化させた測定を何度も行い、次の式に当てはめて T_1 を求める

