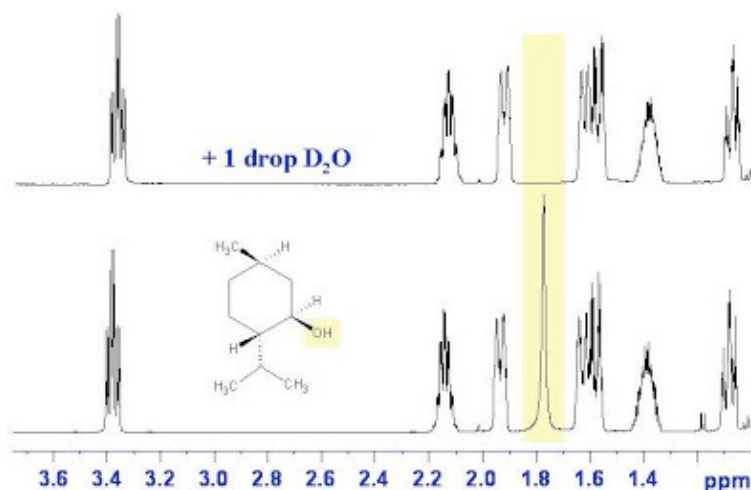


重水素化とシグナルの変化：プロトン交換と同位体シフト

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(2022/11/28)

Partial ^1H NMR Spectrum of Menthol in CDCl_3



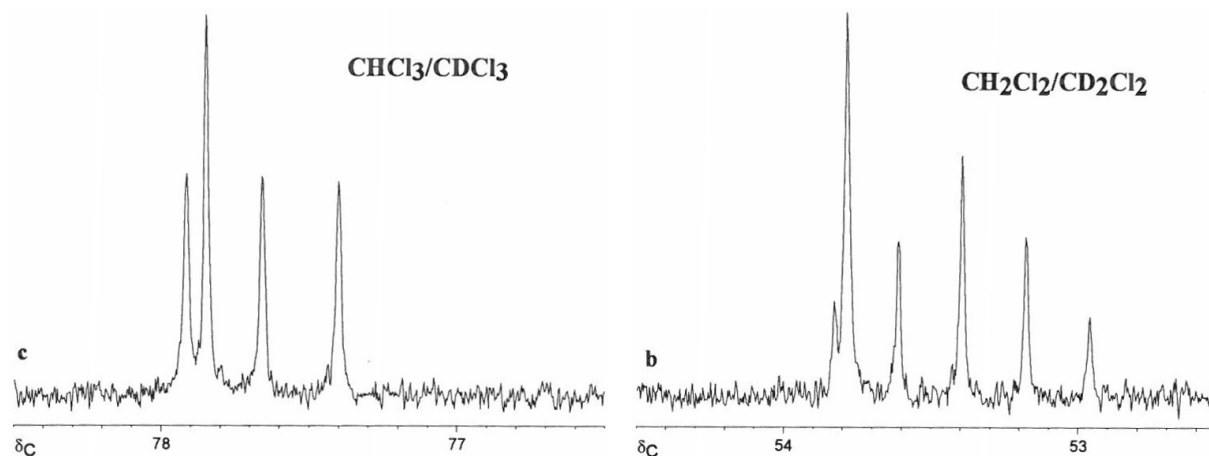
OHまたはNHプロトンがある場合に
重水を添加するとODやNDとなり

=

<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)

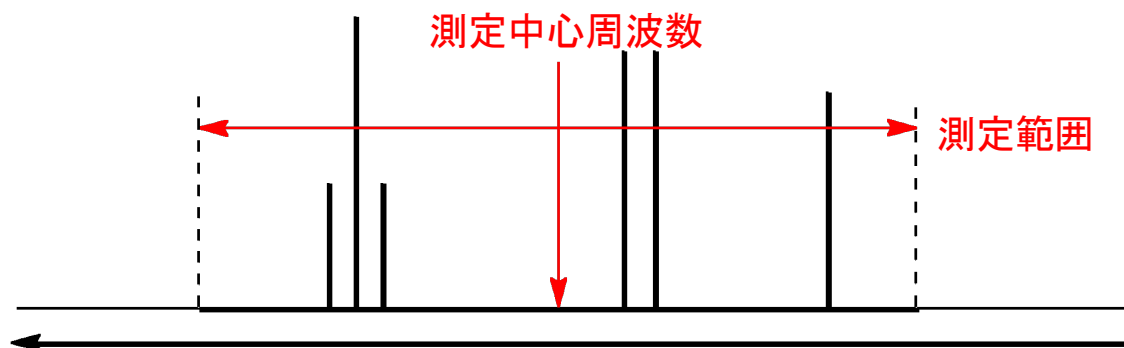


質問用フォーム
(後ほどまとめて回答します)



<https://forms.gle/xM8YRhLfjJG7azjU9>

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

※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

Bruker TopSpinの条件設定ウィンドウ

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Plot Fid Acqu

Probe: 5 mm PABBO BB/19F-1H/D

Experiment	Experiment	
Width	PULPROG	zg30
Receiver	AQ_mod	DQD
Nucleus	TD	65536 データポイント数
Durations	DS	2
Power	NS	16
Program	TD0	1
Probe	Width	
Lists	SW [ppm]	19.9979 測定範囲(ppm)
Wobble	SWH [Hz]	10000.000
Lock	AQ [sec]	3.2767999
Automation	FIDRES [Hz]	0.305176
Miscellaneous	FW [Hz]	125000.000
User		
Routing		

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Plot Fid Acqu

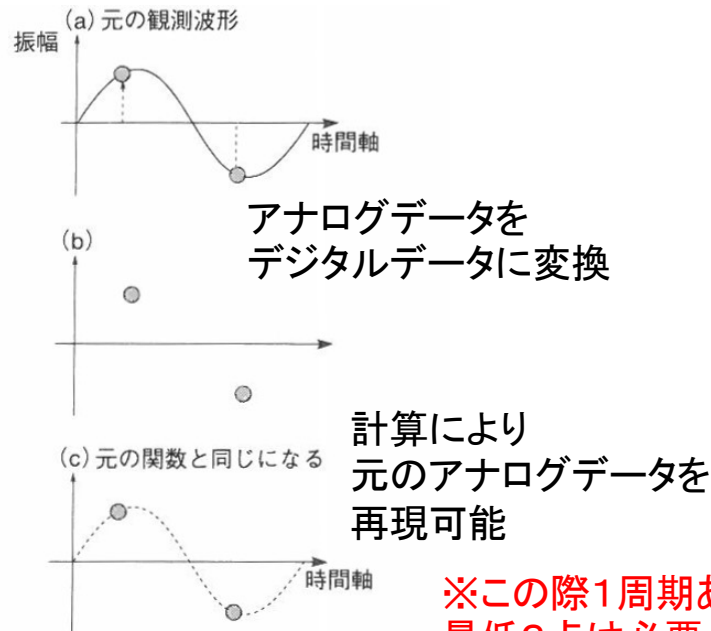
Probe: 5 mm PABBO BB/19F-1H/D Z-

Experiment	Nucleus 1	
Width		
Receiver	NUC1	1H 観測核
Nucleus	O1 [Hz]	3088.01
Durations	O1P [ppm]	6.175 測定中心化学シフト
Power	SFO1 [MHz]	500.0530880
Program	BF1 [MHz]	500.0500000
Probe		

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

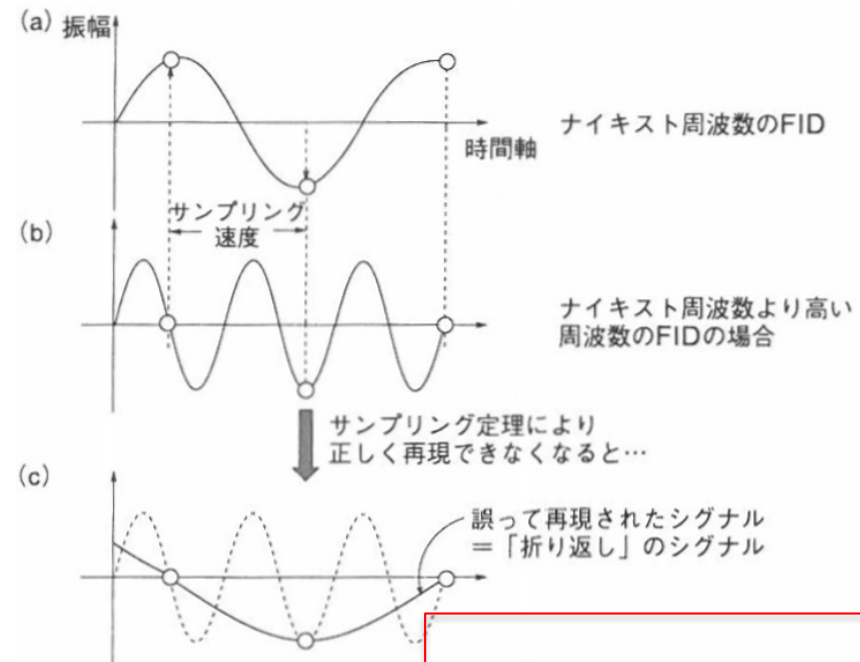
サンプリング数が足りないと...



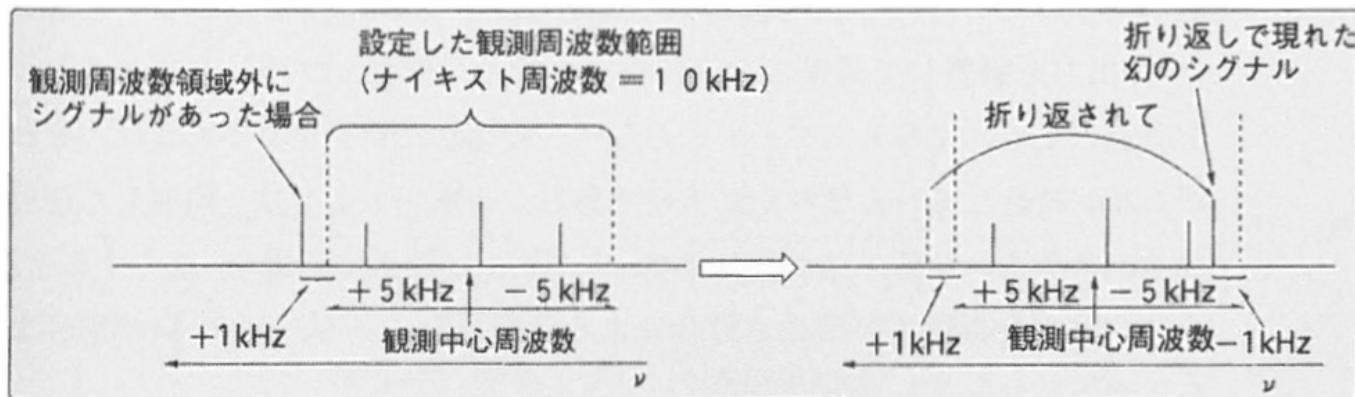
※この際1周期あたり
最低2点は必要
＝サンプリング定理

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

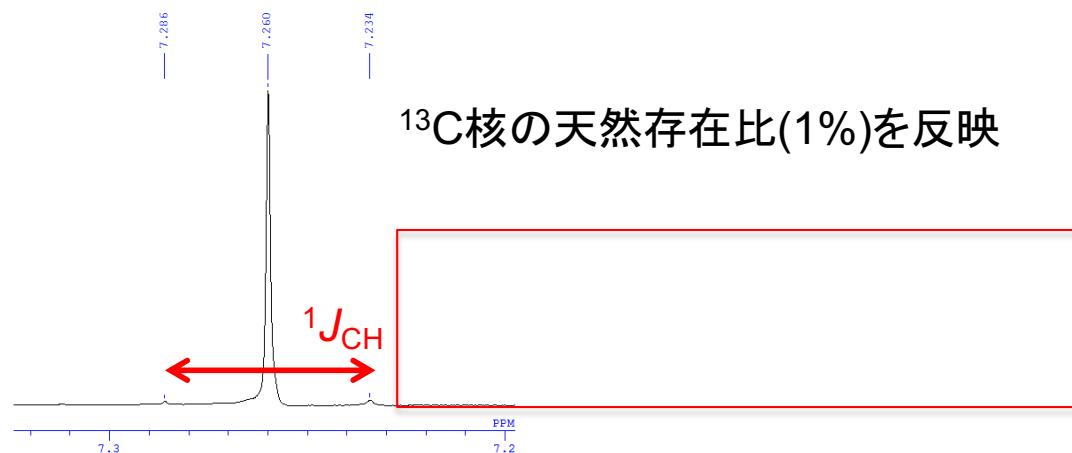


※測定範囲を変えて測定すれば
折り返しを確認できる

^1H と他の核のカップリング

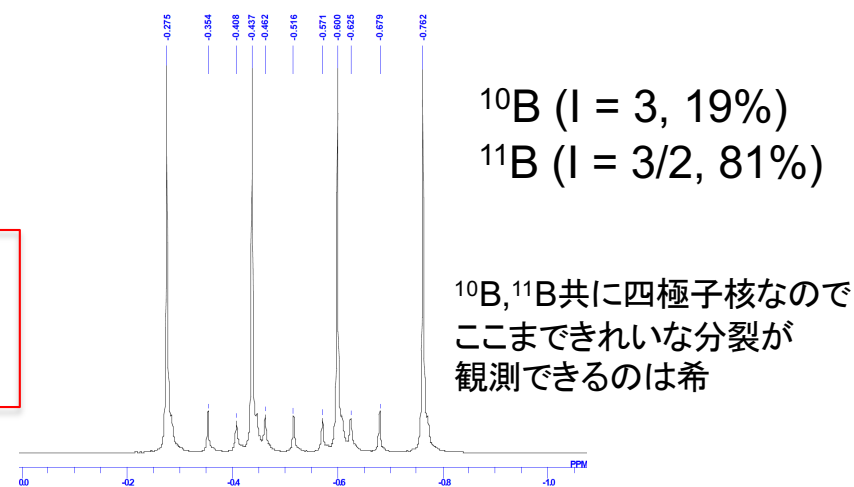
^{13}C とのカップリング

CHCl_3 の ^1H NMRスペクトル



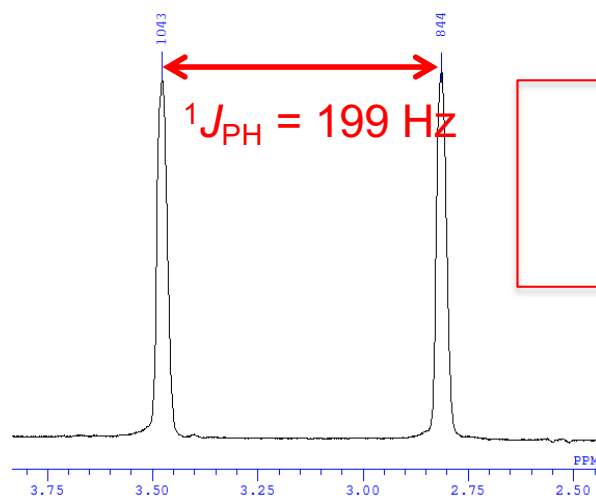
^{10}B および ^{11}B とのカップリング

LiBH_4 の ^1H NMRスペクトル

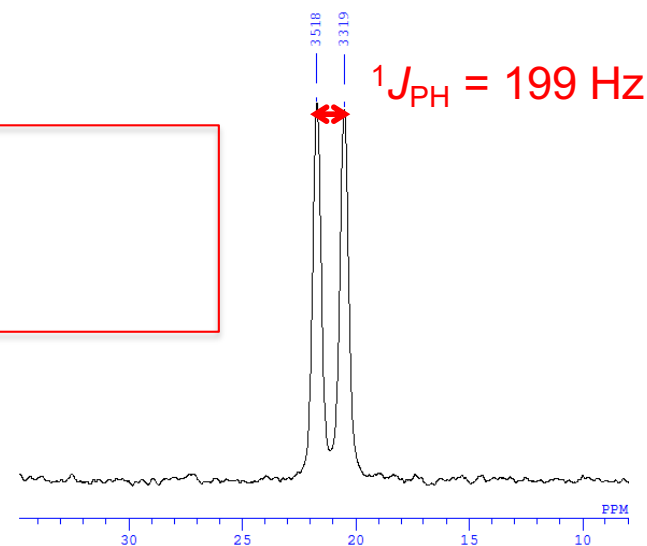


^{31}P とのカップリング

HP^tBu_2 の ^1H NMRスペクトル

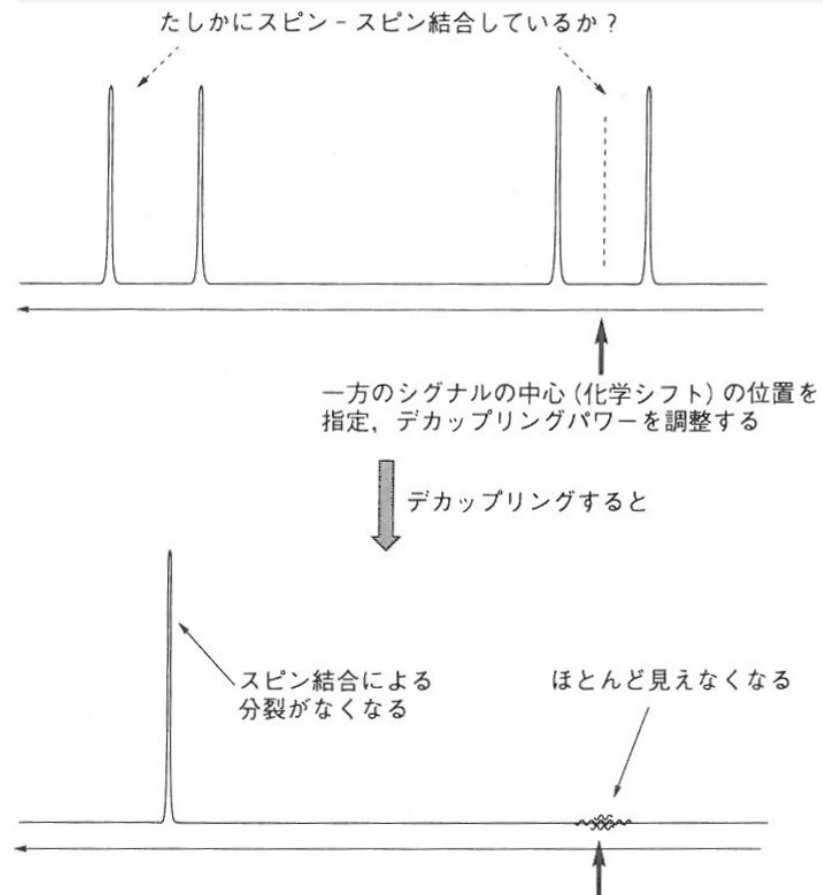


HP^tBu_2 の ^{31}P NMRスペクトル



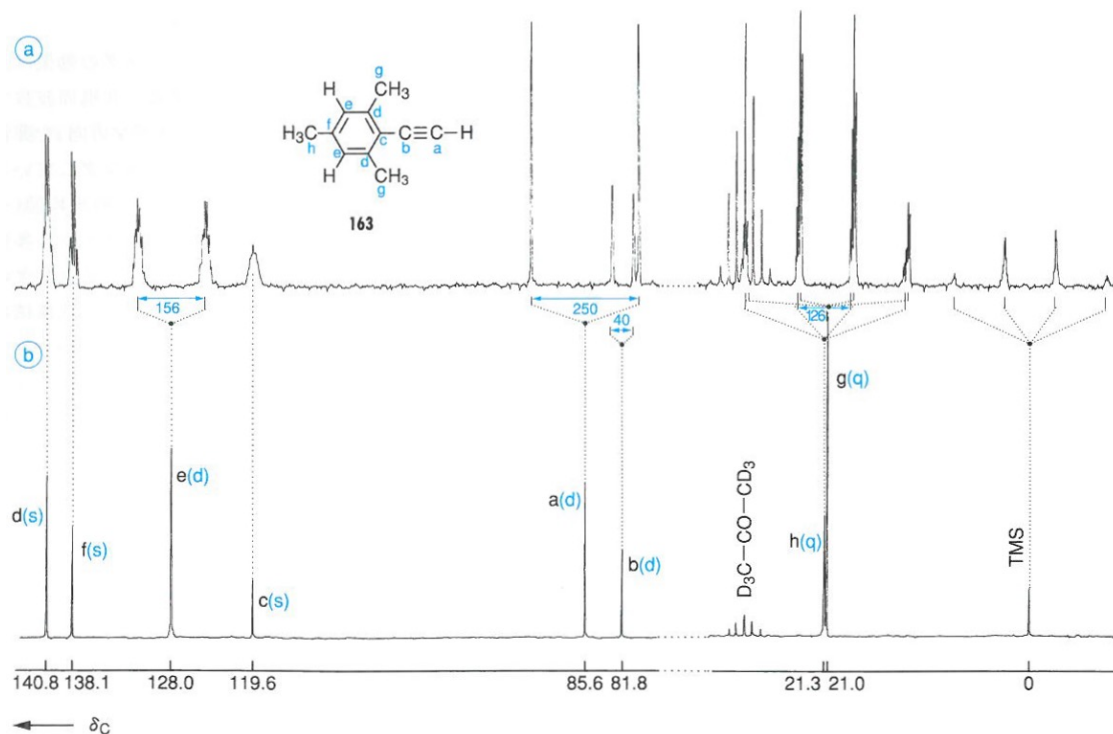
スピンデカップリング:カップリングを消す方法

選択的デカップリング



ラジオ波を当てたシグナルの核スピンは先にエネルギーを受け取るためこれ以上ラジオ波を吸収しなくなる

ブロードバンド(広帯域)デカップリング

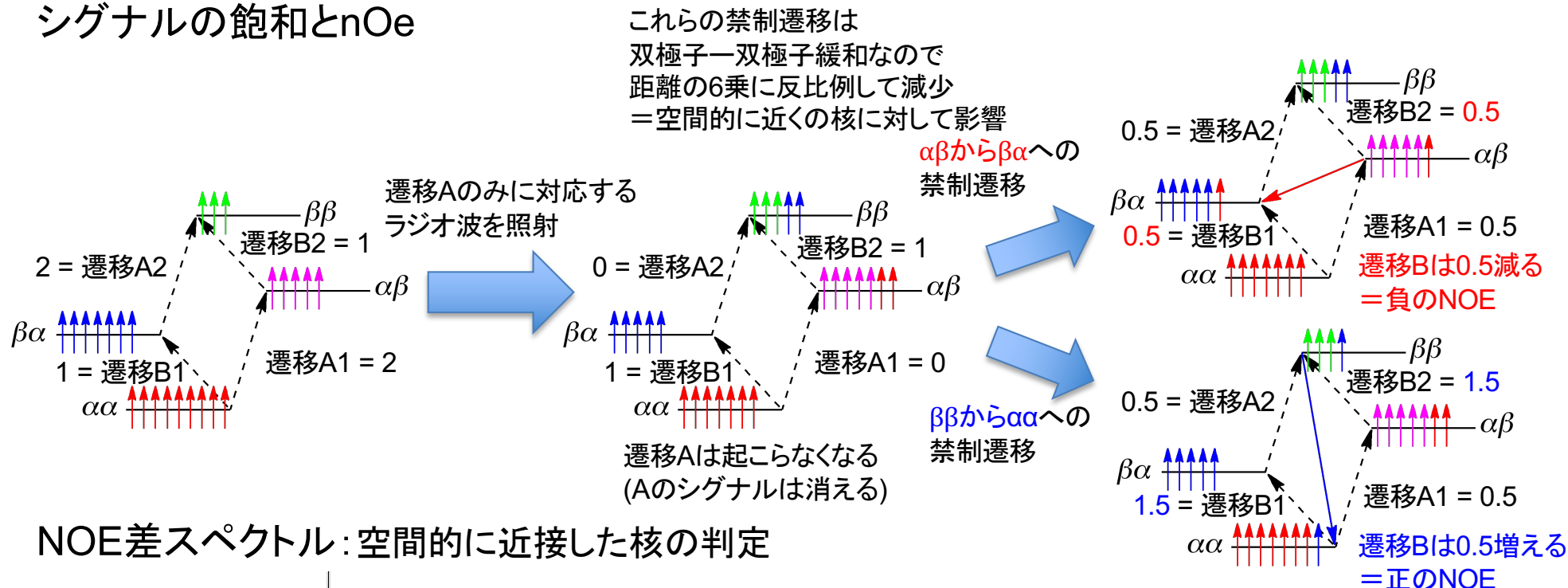


ブロードバンドデカップリングの利点

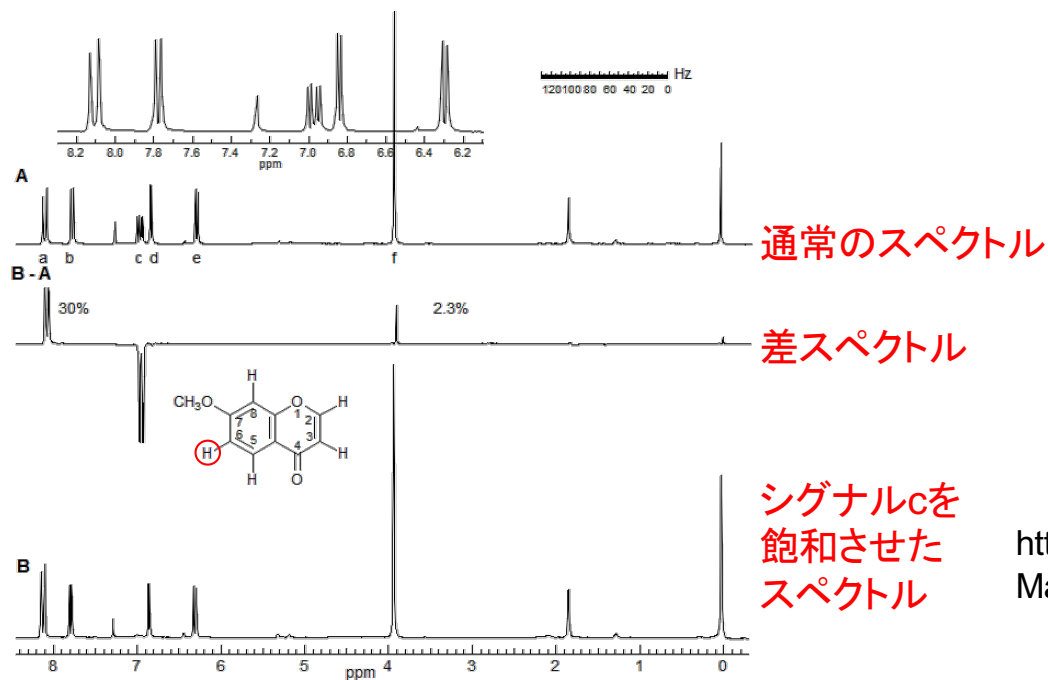
- (1) シグナルの本数が少なくなる
 - (2) (nOeにより)シグナル強度が増すことでS/N比が大きくなって解析しやすくなる
- (^1H が結合した ^{13}C のみ、4級はほとんど強度が増えない)

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

シグナルの飽和とnOe



NOE差スペクトル: 空間的に近接した核の判定

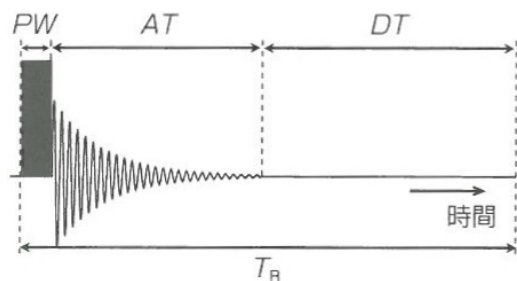


<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/08-tech-02-noe.htm>
 Magn. Res. Chem. 1985, 23, 90.

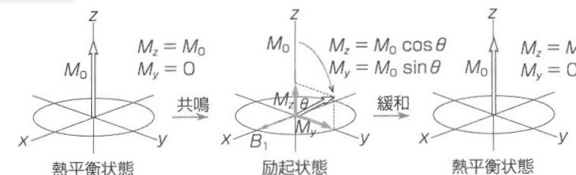
パルス系列：特殊測定の実理解への第1歩

パルス系列:

最もシンプルな¹H NMRスペクトル測定

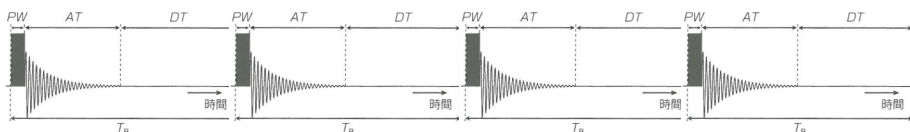


PW: pulse width = パルス幅 ($\sim \mu\text{s}$)
 AT: aquisition time = データ取り込み時間 ($\sim \text{s}$)
 通常はFIDの絵が描かれる
 DT: delay time = 遅れ時間 ($\sim \text{s}$)
 二回目の積算を開始するまでに待つ時間
 →磁化ベクトルの緩和を待つ時間
 T_R : pulse repetition time = パルス繰り返し時間



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



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

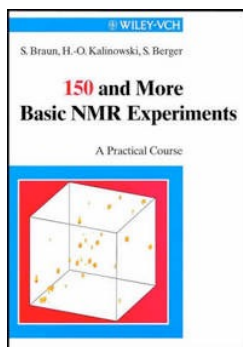
N: number of point = データポイント数 (個)

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

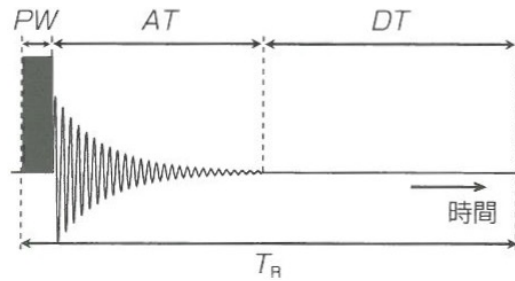


講談社「有機化学のための高分解能NMRテクニック」
 D.W.ティモシー・クラリッジ 著、竹内敬人・西川 実希 訳
 ISBN: 9784061543140

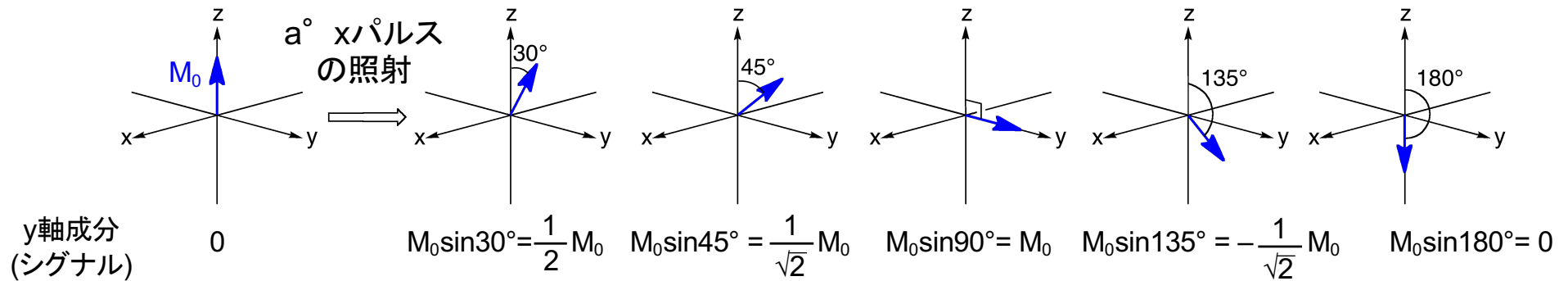
Wiley-VCH, "150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course"
 Siegmur Braun, Hans-Otto Kalinowski, Stefan Berger 著
 ISBN: 9783527295128

基本測定: 90° パルス測定

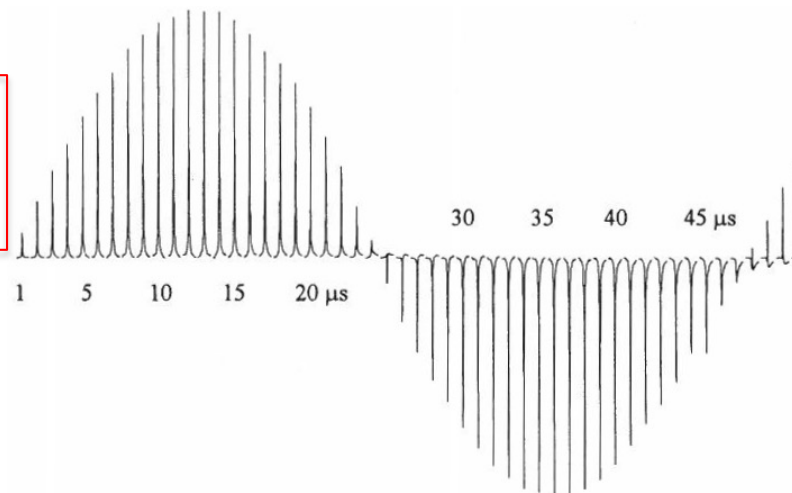
90° パルスの正確な決定



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

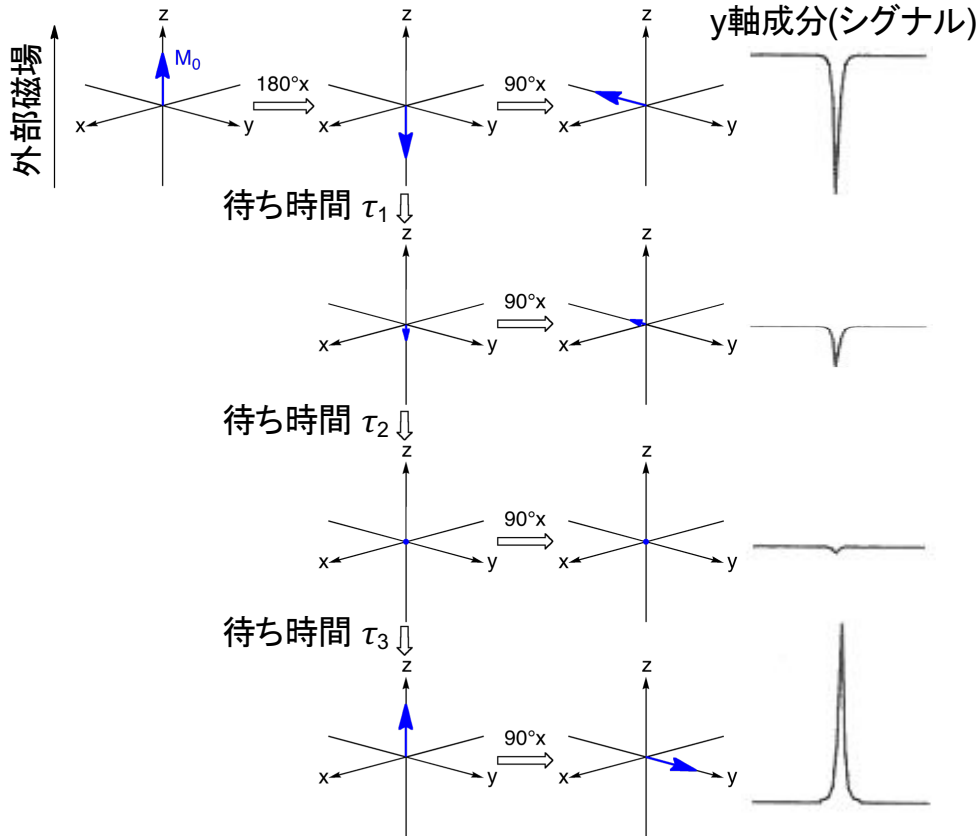


シグナル強度とPW(μs)をプロットすると
sin(PW)のカーブを描く



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



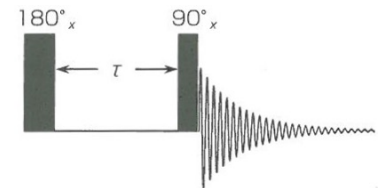
180° パルスの後に待ち時間無しで
 90° パルスを照射すると
 磁化ベクトルは 270° 方向へ
 =y軸成分は

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

