

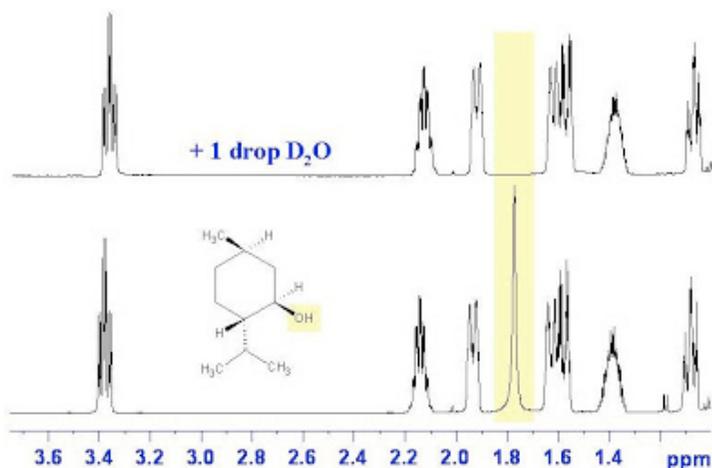
# 重水素化とシグナルの変化：プロトン交換と同位体シフト

酸性プロトンは重水の添加により交換が起こる

有機化学 4

Partial  $^1\text{H}$  NMR Spectrum of Menthol in  $\text{CDCl}_3$

第6回(2013/05/23)

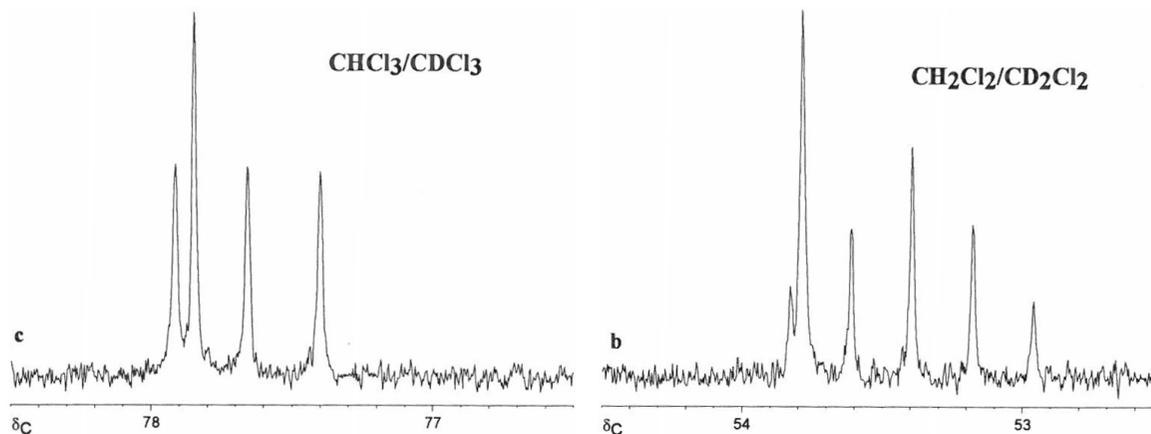


OHまたはNHプロトンがある場合に  
重水を添加するとODやNDとなり  
 $^1\text{H}$  NMRスペクトルにおけるシグナルは消失する  
=どのシグナルがOH,NHなのかを判定可能

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

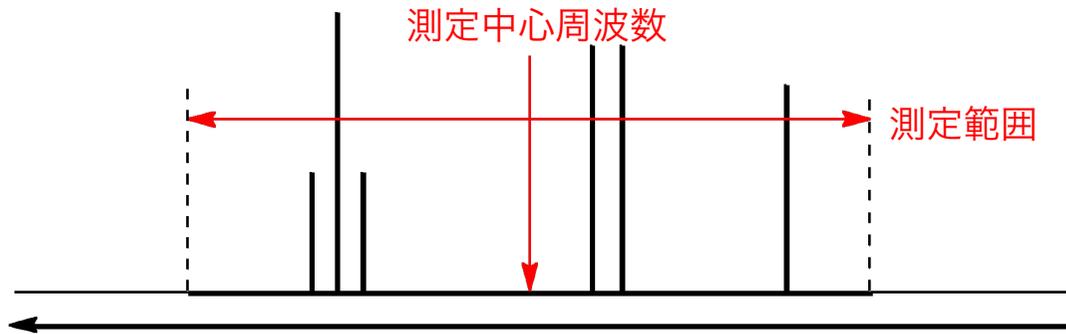
重水素が置換した核は軽水素が置換した核と化学シフトが異なる

$^{13}\text{C}$  NMRスペクトル( $^1\text{H}$ とのカップリングは見えていない)



重水素の個数により  
化学シフト変化量も変わる

# 測定条件：スペクトル幅・中心周波数・データポイント数



Delta softwareの条件設定ウィンドウ

例：  
測定中心周波数 = 5 ppm  
測定範囲 = 15 ppmだと、  
-2.5 ~ +12.5 ppmのスペクトルが得られる  
(<sup>1</sup>H NMRスペクトルの標準設定)

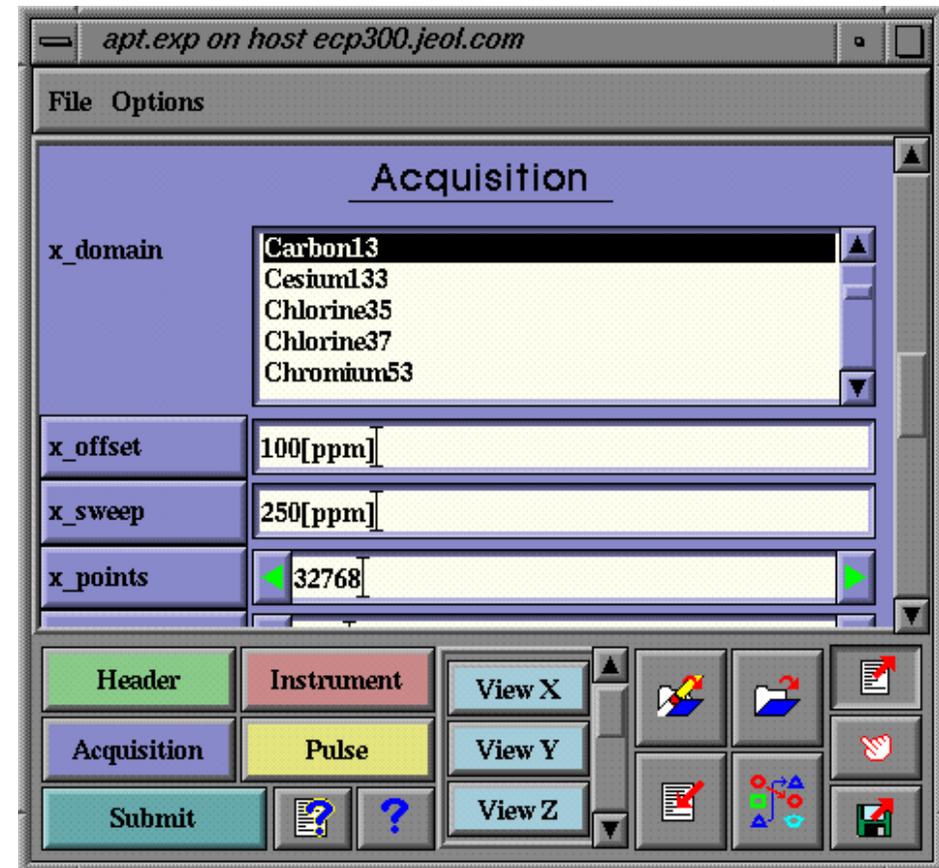
観測核

測定中心周波数

測定範囲

データポイント数

※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  
(通常は負の化学シフト)  
→測定範囲の変更が必要



# 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

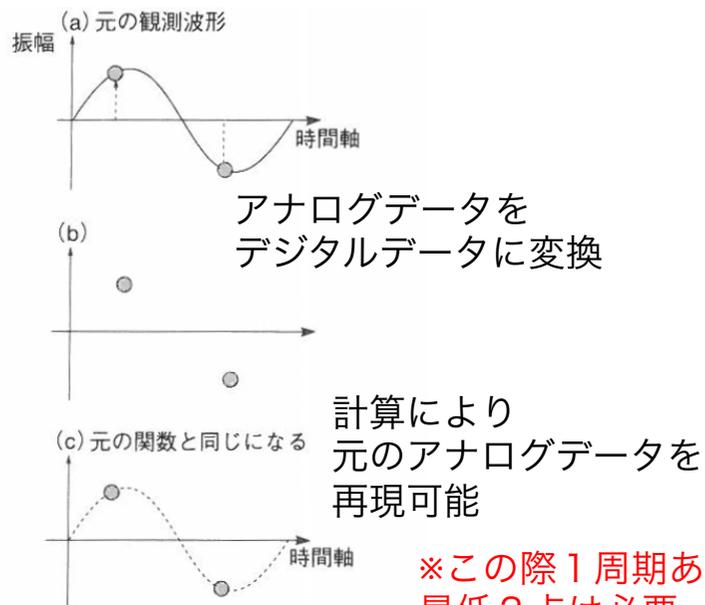
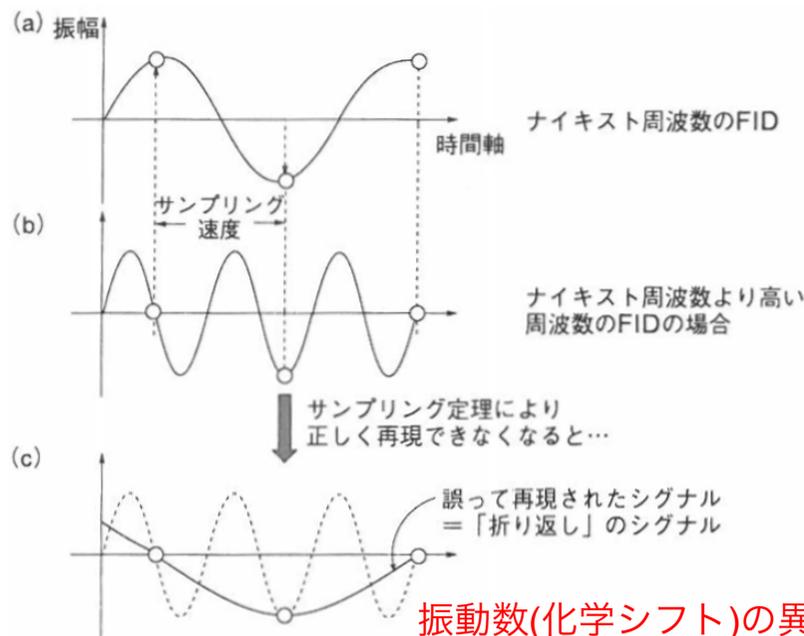


図 3-12 サンプル定理の利用

(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。

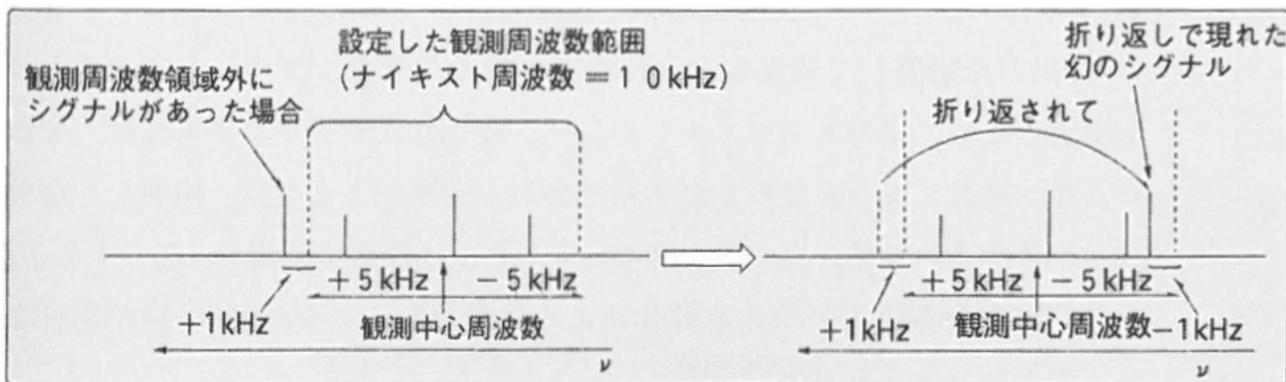
※この際 1 周期あたり  
 最低 2 点は必要  
 = サンプル定理

サンプリング数が足りないと・・・



振動数(化学シフト)の異なる  
 幻のシグナルが出現してしまう

## 具体的なイメージ

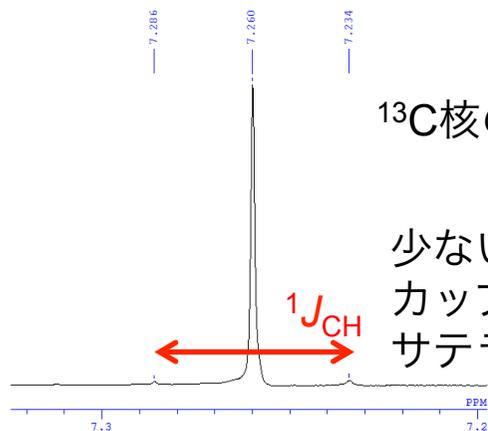


※測定範囲を変えて測定すれば  
 折り返しを確認できる  
 化学シフト変わる→折り返し  
 化学シフト同じ→真のシグナル

# <sup>1</sup>Hと他の核のカップリング

## <sup>13</sup>Cとのカップリング

### CHCl<sub>3</sub>の<sup>1</sup>H NMRスペクトル

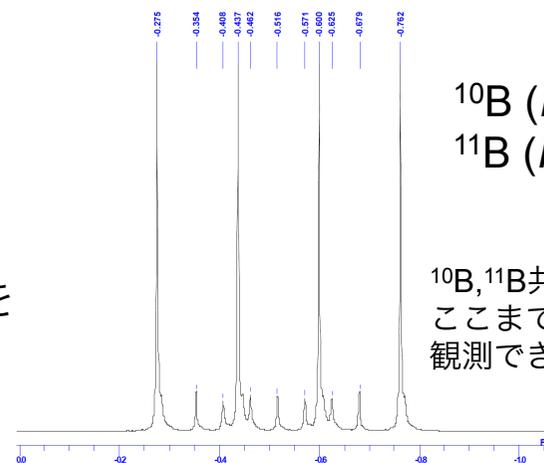


<sup>13</sup>C核の天然存在比(1%)を反映

少ない存在比の核による  
カップリングを伴ったシグナルを  
サテライトシグナルと呼ぶ

## <sup>10</sup>Bおよび<sup>11</sup>Bとのカップリング

### LiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H NMRスペクトル



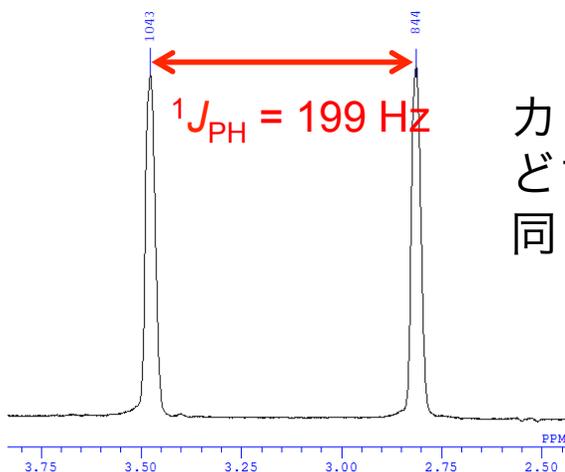
<sup>10</sup>B ( $I = 3$ , 19%)

<sup>11</sup>B ( $I = 3/2$ , 81%)

<sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B共に四極子核なので  
ここまできれいな分裂が  
観測できるのは希

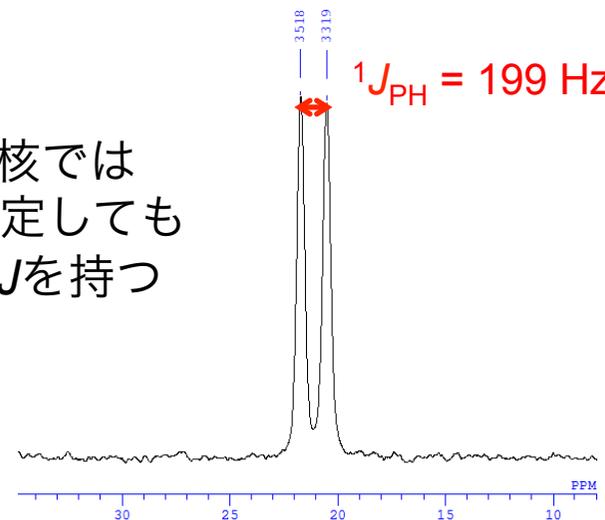
## <sup>31</sup>Pとのカップリング

### HP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H NMRスペクトル



カップリングしている核では  
どちらの核の共鳴を測定しても  
同じカップリング定数 $J$ を持つ

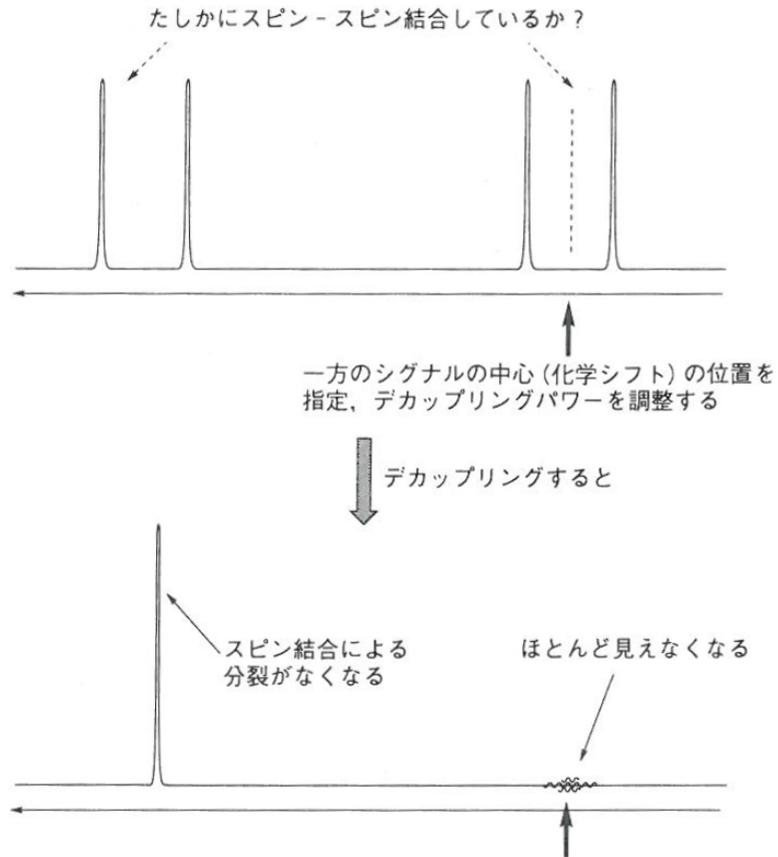
### HP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>の<sup>31</sup>P NMRスペクトル



# スピンドカップリング：カップリングを消す方法

## 選択的デカップリング

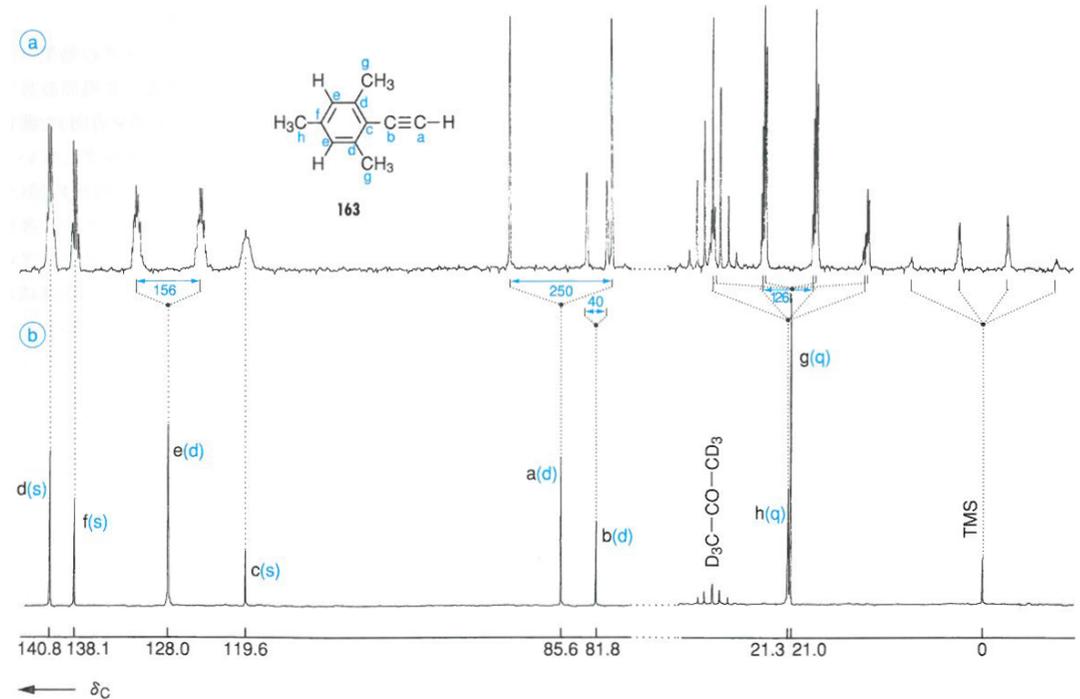
特定のシグナルにラジオ波を照射すると  
カップリング相手の分裂が消える



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

(主に多核NMRにおいて)全ての $^1\text{H}$ 核との  
カップリングを消す方法



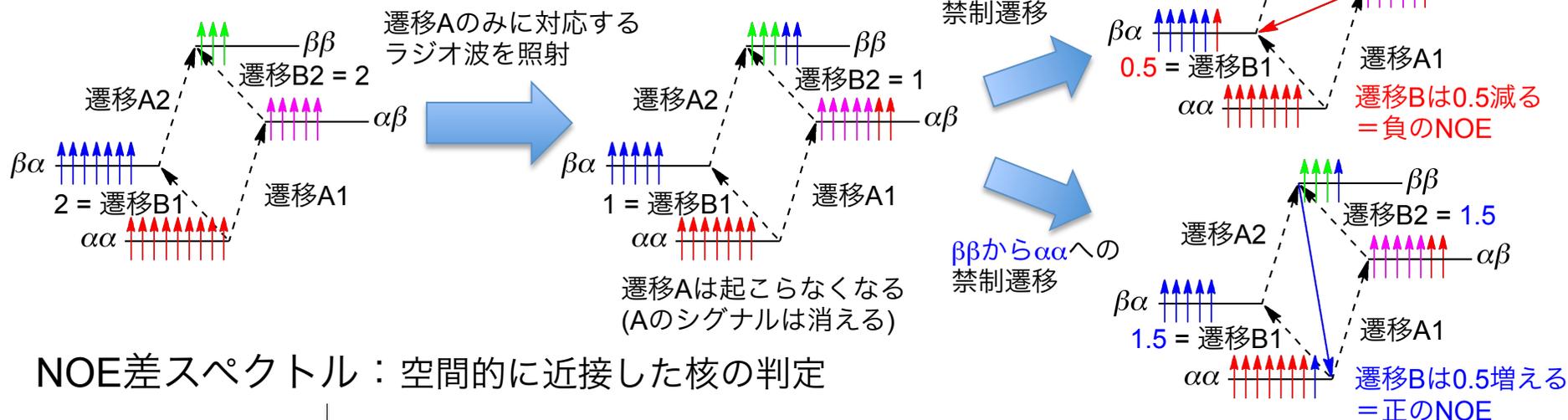
ブロードバンドデカップリングの利点

- (1) シグナルの本数が少なくなること
- (2) ( $n\text{Oe}$ 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  
( $^1\text{H}$ が結合した $^{13}\text{C}$ のみ、4級はほとんど強度が増えない)

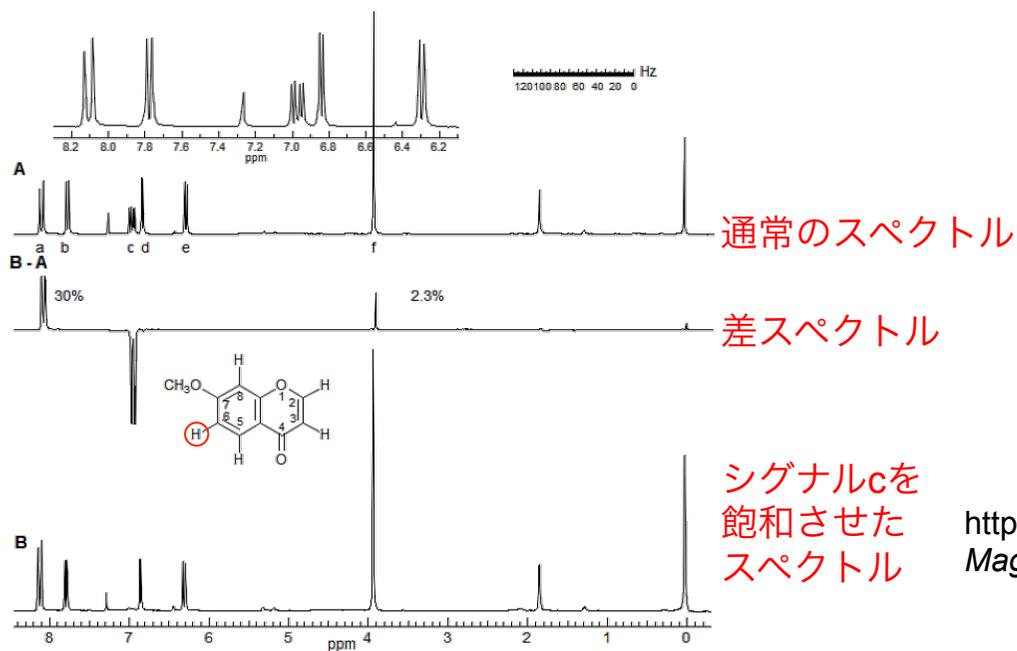
# NOE (nuclear Overhauser effect) : 核オーバーハウザー効果

シグナルの飽和とnOe

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



NOE差スペクトル：空間的に近接した核の判定



NOE差スペクトルを測定すると  
空間的に近接した核同士の関係がわかる

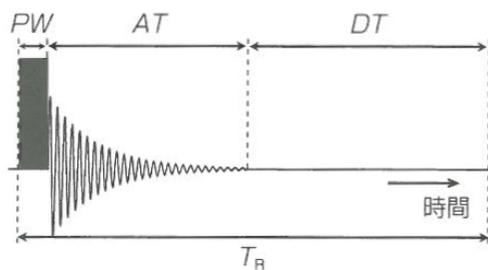
この場合はシグナルcがメトキシ基のシグナルfと隣接した芳香族CHシグナルaにNOEを観測  
=cは赤丸の付いたプロトンに帰属できる

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

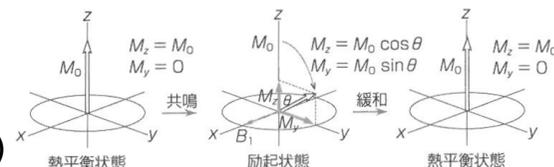
# パルス系列：特殊測定への第1歩

パルス系列：FT-NMRにおけるラジオ波パルスの種類と照射時間  
およびデータ取り込みの時間的關係を表したもの

最もシンプルな<sup>1</sup>H NMRスペクトル測定

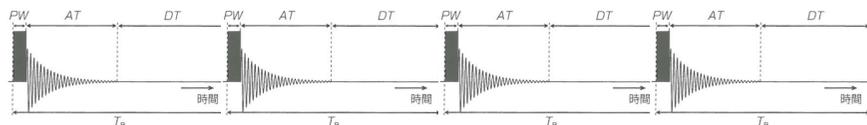


PW: pulse width = パルス幅 ( $\sim \mu\text{s}$ )  
 AT: acquisition time = データ取り込み時間 ( $\sim \text{s}$ )  
 通常はFIDの絵が描かれる  
 DT: delay time = 遅れ時間 ( $\sim \text{s}$ )  
 二回目の積算を開始するまでに待つ時間  
 →磁化ベクトルの緩和を待つ時間  
 $T_R$ : pulse repetition time = パルス繰り返し時間



パルスは磁化ベクトルを倒すことを思い出せ

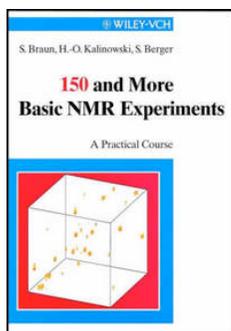
例：4回積算する場合は  
パルスを当てる～データ取り込み～遅れ時間  
のサイクルが4回繰り返される



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

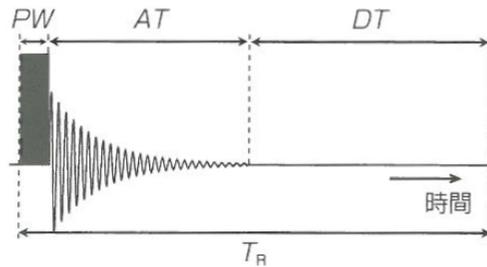
ISBN: 9784061543140

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

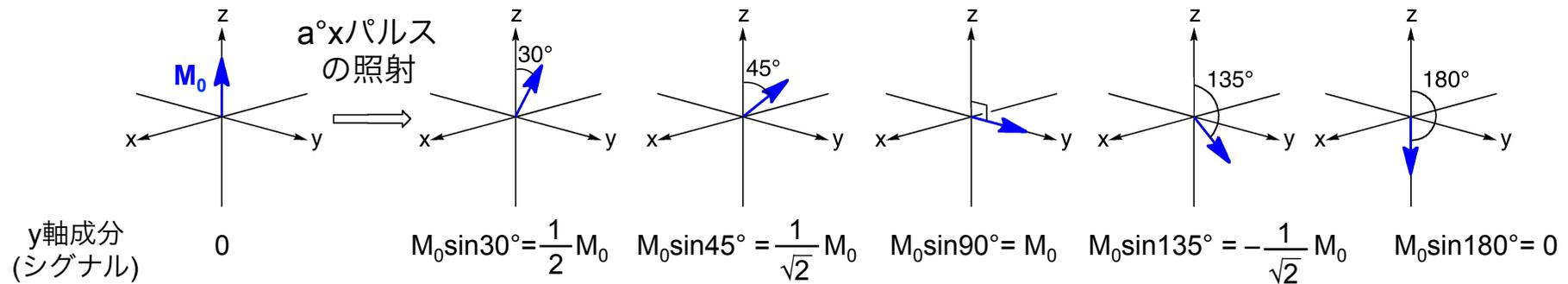
ISBN: 9783527295128

# 基本測定：90°パルス測定

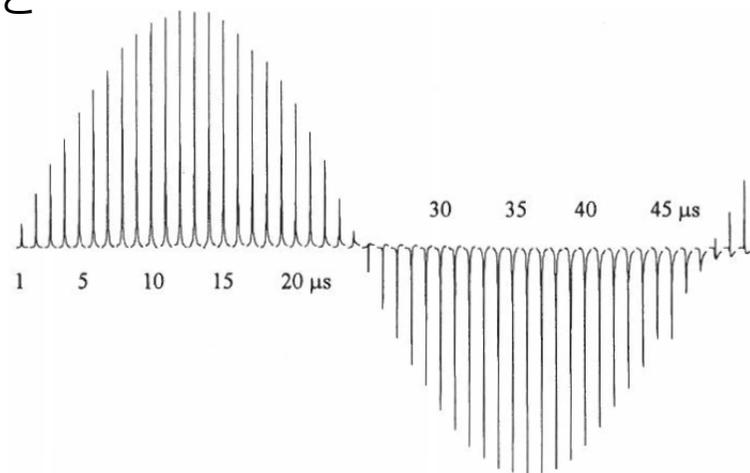
## 90°パルスの正確な決定



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

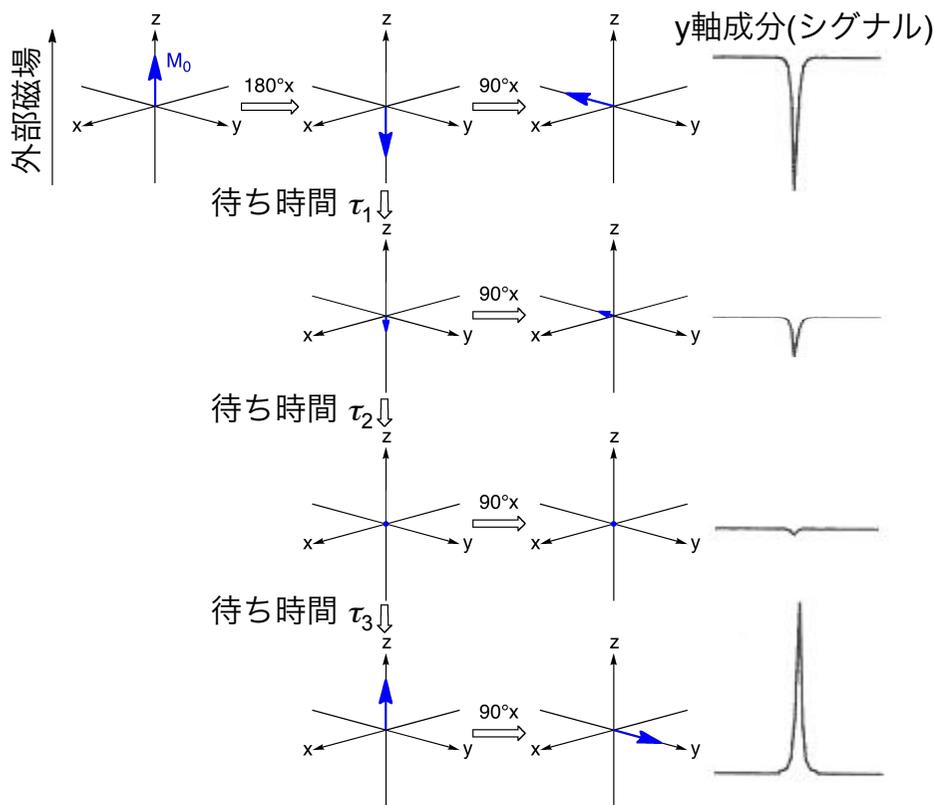


シグナル強度とPW( $\mu$ s)をプロットすると  
sin(PW)のカーブを描く  
=シグナルが0になる点が180°パルス  
→半分になると90°パルス  
(シグナルが最大になるPW)がわかる



# 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°パルスを使った反転回復法



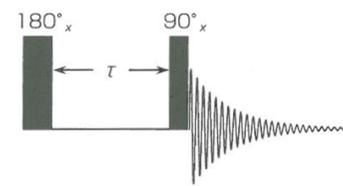
180°パルスの後に待ち時間無しで90°パルスを照射すると磁化ベクトルは270°方向へ  
=y軸成分は通常と絶対値同じで負の値

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軸成分は通常より小さな絶対値で負の値

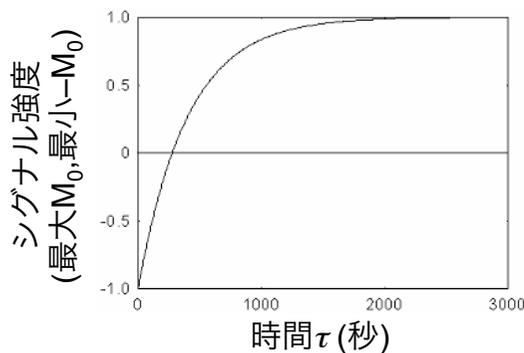
z軸成分が0の時は90°パルスを当てても0

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軸成分は通常と同じ

反転回復法のパルス系列



待ち時間t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



$$\frac{M(0)-M(\tau)}{2M(0)} = \exp(-\tau/T_1)$$

