

溶液NMR基礎

2019年8月28日(水)

北海道大学
大学院工学研究院
工学系技術センター

技術専門職員
木村 悟

内容

◆ NMR基礎

- 何ができるのか？
- 装置構成
- 安全管理

◆ NMRで知っておくべき知識

- NMR現象
→ スピン量子数、ラーモア周波数 etc...
- NMR測定
→ サンプル調整、シム調整 etc...

NMR基礎

~何ができるのか?~

何ができるのか？

★核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance)

→ 多数の測定法が存在し、様々な用途に利用可能。

◆非破壊で分子構造解析及び未知の化学物質の同定

- ・ ^1H , ^{13}C が最もよく測定される。
- ・ ^1H , ^{13}C 以外の観測可能な核種のNMR測定を多核NMRという

◆定量分析 (qNMR)

◆ダイナミクス (化学反応速度、結合部位の特定、相互作用)

◆緩和時間 (分子運動性、核間距離)

◆自己拡散係数の測定 (分子量、多量体の確認、制限空間評価)

★装置の種類

溶液NMR → 重水素溶媒に試料を溶解して測定

固体NMR → 溶媒に溶けない試料 (高分子ポリマー, ゴムなど) を固体、半固体、ゲル状で測定

NMR基礎 ~装置構成~

装置構成

◆超伝導マグネット (SCM)

- ・Liq.He、Liq.N₂を充填
- ・磁場の強さを¹Hの共鳴周波数MHzで表すことが多い。(400MHzなど)

◆分光計

- ・複数のコンピューターで構成
- ・ラジオ波の送信命令、データ処理等を行う。

◆エアコンプレッサー

- ・測定に利用するエアを供給
- ・エアドライヤでエア内水分を除去。
(エア内水分が測定に悪影響の場合あり。)

◆コンピューター

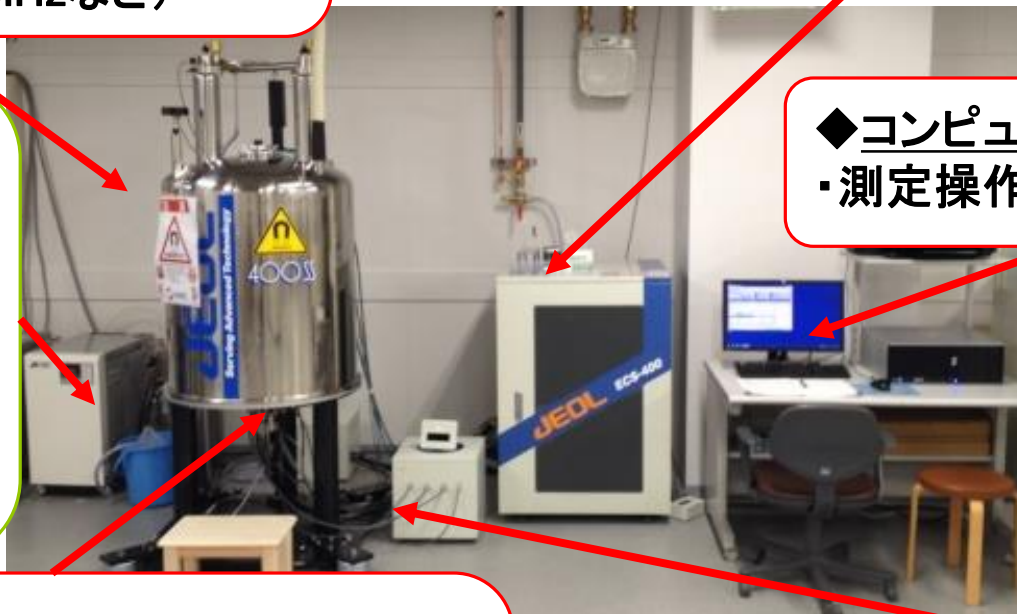
- ・測定操作、データ処理

◆プローブ

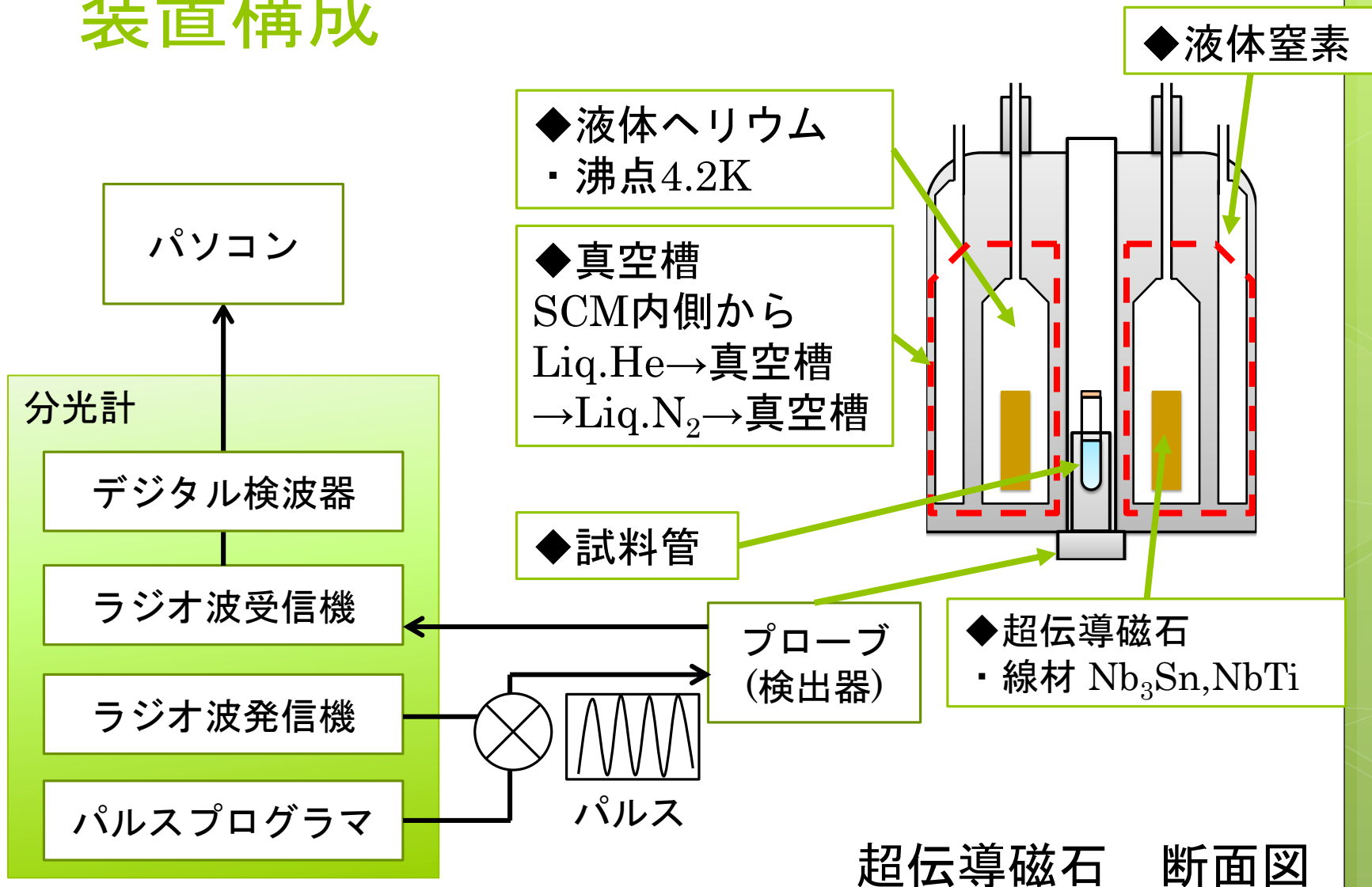
- ・ラジオ波の送受信を行う。
- ・5mm試料管用プローブが一般的
その他1、3、10mm試料管用がある。
- ・その他、様々な用途のプローブがある。

◆オートチューニングユニット

- ・測定対象核事に照射波の周波数を簡単に自動調整



装置構成



NMR基礎

~安全管理について~

NMRクエンチ

→ 貯蔵されている液体ヘリウムがほぼ全量気化し、装置の安全弁から室内に放出する現象

【発生防止のための安全対策】

◆超伝導磁石の定期点検

- ・ Liq.He, Liq.N₂ の残量を定期的(最低でも週 1 回)に確認

【NMRクエンチ発生時の危険回避対策】

◆室内酸素濃度を室外から確認できる環境作り

- ・ 酸素濃度計のセンサーを室内、濃度表示部を室外設置

◆NMRクエンチ発生時の対処マニュアル作成と周知

- ・ ユーザー導入教育(避難経路、発生報告手順の確立など)

◆火災警報器の種類の事前確認

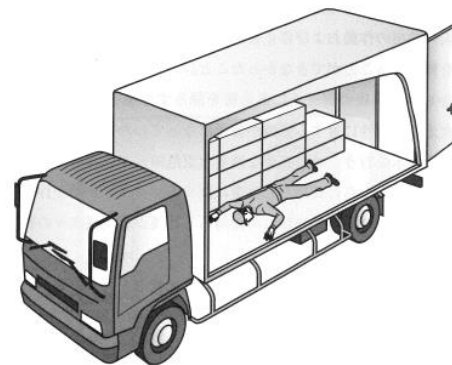
- ・ 煙感知型火災報知器は、Heの白煙で誤作動する場合がありますので、温度感知型の利用が望ましい。

酸素欠乏・硫化水素危険作業主任者

→ 酸欠に関する知識を広げたい方は、受講してみてください。

受講資格	特になし
カリキュラム	<ul style="list-style-type: none">◆学科2日間<ul style="list-style-type: none">・酸欠に関する知識・保護具に関する知識・関係法令◆実技1日<ul style="list-style-type: none">・救急蘇生・酸素濃度測定
費用	受講料 1~2万円 テキスト代 2,160円
開催日	開催地により異なる。

- 2 液体窒素が噴出している保冷車の冷凍庫に入り荷降ろし作業中の酸素欠乏症
(運輸交通業：休業1名) 安衛令別表第6第10号該当



災害発生状況図

1 災害発生状況

保冷車に積載されている冷凍装置は、液化窒素式低温輸送装置であり、トラックシャーシーの下に取り付けられた液体窒素容器の中に液体窒素が充てんされ、容器に取り付けられた電磁弁を経て、冷凍庫内天井部に取り付けられたスプレーヘッドから液体窒素が噴出して冷凍庫内を冷凍するものである。この冷凍装置の作動および停止の操作は、運転席に取り付けられている温度コントローラーにより行わ

酸素欠乏事例紹介
(講習テキストより)

冷媒管理(参考資料)

冷媒の適切な管理のため、性質を知っておくことが望ましい。

冷媒の種類	液体窒素	液体ヘリウム
1気圧での沸点	77K(-196℃)	4.2K(-269℃)
沸点の液体から25℃の気体への体積膨張率	705倍	765倍
沸点での液体の密度	0.81g/cm ³	0.125g/cm ³
色(液体)	無色	無色
色(ガス)	無色	無色
匂い	無臭	無臭
毒性	無	無
可燃性	無	無
支燃性	無	無

冷媒取り扱い準備(参考資料)

- ・ 使用する量に関わらず、十分な換気を行う。
→ 酸欠事故防止のため
- ・ 防護メガネ、冷媒取り扱い用グローブを着用する。
→ 凍傷を防ぎます。冷媒が体にかからないように注意する。
- ・ 超低温の場所(冷媒注入口など)を素手で触らない。
→ 二次的なケガを防止するため。

【最低限準備しておく保護具】



保護メガネ



耐冷手袋

強磁場への注意

漏れ磁場が0.5mT以上となる位置を事前に確認！！

→ 医療機器(ペースメーカーなど)は0.5mT以上の漏れ磁場で動作不具合を起こす場合があります。



- 漏れ磁場範囲は超伝導マグネットにより異なる。
→ 装置仕様書の事前確認が必要。
測定室の上下階にも影響を及ぼします。
- 漏れ磁場は垂直方向に強くなる傾向がある。
→ 身に着けている磁性体製品がサンプル投入口に引き込まれることも...
- NMR設置室には「警告ラベル」を掲示する。
→ 「管理区域への入り口」と
「SCMまたはその近傍」に掲示する

警告ラベル(参考資料)

⚠ WARNING






STRONG MAGNETIC FIELD

Do not enter this room if you have a cardiac pacemaker or any ferromagnetic, electronic, or mechanical devices in your body. Serious injury may result. Magnetic fields may permanently damage watches, magnetic media and credit cards.

⚠ 警告

強磁場

心臓ペースメーカー等体内埋め込み型機器をお持ちの方は、立ち入らないでください。
強磁場による影響で、重大な被害を受けることがあります。
機械式時計、磁気メディア、カード類などは、磁場による損傷を受けることがあります。

注意



強磁場発生中



- 心臓ペースメーカー及び、その他磁性体人工臓器をお持ちの方は立ち入りを禁じます。
- その他、下記のような物を持ち込むと悪影響を受けます。
- 1、機械式腕時計
- 2、磁気テープ(ディスク)
- 3、磁気カード(キャッシュカード)



SUPERCONDUCTING MAGNET
Area of High Magnetic Field



- Person with Heart Pacemaker and with Ferromagnetic Implants/Prosthesis do not Enter.
- May be Hazardous to: Mechanical Watch
Magnetic Tape & Disc
Magnetic Creditcard



NMRで知っておくべき知識 ～ NMR現象 ～

NMRで観測可能な元素

- ・ スピン量子数 $I \neq 0$ の原子核 (陽子または中性子を奇数個持つ)
- ・ 原子核は固有のスピン量子数を持っている ($I = \pm 1/2, 1, 3/2, 5/2 \dots$)

Li 6 7 1 3/2 7.4 92.6	Be 9 3/2 100	H H 1 2 3 1/2 1 1/2 99.9		Isotope — C	Mass number — 13	Spin number — 1/2	Naturalabundance — 1.108	B 10 11 3 3/2 18.8 81.2	C 13 1/2 1.108	N 14 15 1 1/2 99.6 0.4	O 17 5/2 0.037	F 19 1/2 100	Ne 21 3/2 0.257				
Na 23 3/2 100	Mg 25 5/2 10.05	0 1/2 1 3/2 5/2 7/2 9/2 X X=3,5,6,7...							Al 27 5/2 100	Si 29 1/2 4.7	P 31 1/2 100	S 33 3/2 0.76	Cl 35 37 3/2 3/2 75.4 24.6	Ar			
K 39 41 3/2 3/2 93.1 6.91	Ca 43 7/2 0.13	Sc 45 7/2 100	Ti 47 49 5/2 7/2 7.28 5.51	V 50 51 6 7/2 0.24 99.8	Cr 53 3/2 9.55	Mn 55 5/2 100	Fe 57 1/2 2.19	Co 59 7/2 100	Ni 61 3/2 1.19	Cu 63 65 3/2 3/2 69.1 30.9	Zn 65 3/2 4.11	Ga 69 71 3/2 3/2 60.4 39.6	Ge 73 9/2 7.76	As 75 3/2 100	Se 77 1/2 7.58	Br 79 81 3/2 3/2 50.5 49.5	Kr 83 9/2 11.55
Rb 85 87 5/2 3/2 72.2 27.9	Sr 87 9/2 7.02	Y 89 1/2 100	Zr 91 5/2 11.23	Nb 93 9/2 100	Mo 95 97 5/2 5/2 15.7 9.46	Tc	Ru 99 101 3/2 1/2 12.7 17.1	Rh 103 1/2 100	Pd 105 5/2 22.23	Ag 107 109 1/2 1/2 51.4 48.7	Cd 111 113 1/2 1/2 12.8 12.3	In 113 115 9/2 9/2 4.28 95.7	Sn 117 119 1/2 1/2 7.61 8.58	Sb 121 123 5/2 7/2 57.3 42.8	Te 123 125 1/2 1/2 0.87 6.99	I 127 5/2 100	Xe 129 131 1/2 3/2 26.4 21.2
Cs 133 7/2 100	Ba 135 137 3/2 3/2 6.59 11.3	La 138 139 5 7/2 0.09 99.9	Hf 177 179 7/2 9/2 18.5 13.8	Ta 181 7/2 99.9	W 183 1/2 14.4	Re 185 187 5/2 5/2 37.1 62.9	Os 187 189 1/2 3/2 1.64 16.1	Ir 191 193 3/2 3/2 37.3 62.7	Pt 195 1/2 33.8	Au 197 3/2 100	Hg 199 201 1/2 3/2 16.8 13.2	Tl 203 205 1/2 1/2 29.5 70.5	Pb 207 1/2 22.6	Bi 209 9/2 100	Po	At	Rn
Ce	Pr 141 5/2 100	Nd 143 145 7/2 7/2 12.2 8.3	Pm	Sm 147 149 7/2 7/2 15 13.8	Eu 151 153 5/2 5/2 47.8 52.2	Gd 155 157 5/2 5/2 14.7 15.7	Tb 159 3/2 100	Dy 161 163 5/2 5/2 18.9 25	Ho 165 7/2 100	Er 167 7/2 22.9	Tm 169 1/2 100	Yb 171 173 1/2 5/2 14.3 16.1	Lu 175 176 5/2 7 97.4 2.59				

NMR測定対象の核種

【測定不可な原子核】

- ・ スピン量子数 = 0 (原子番号が偶数で質量数が偶数)
→ ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{28}Si は測定不可
- ・ 常磁性の原子種 (常磁性金属イオンなど)

- ・ スピン量子数が $\pm 1/2$ とそれ以外の核では特徴が異なる。

双極子核：スピン量子数 $I = \pm 1/2$ の核種 (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si など)

- ・ ピークがシャープになるので、スピン結合情報を読み解きやすい。
- ・ ^1H , ^{13}C 以外は緩和時間が長く、繰り返し測定時間が長くなりやすい

四極子核：スピン量子数 $I \neq \pm 1/2, 0$ 以外の核種 (^2H , ^{17}O , ^{33}S など)

- ・ ピークがブロードになりやすく、スピン結合情報は読み取り難い。
- ・ 四極子核の方が双極子核より核種が多い。

スピン結合情報について・・・

分子内における隣接核が結合電子を介して信号を分裂させ、分裂の大きさ(スピン結合定数)から結合した隣接原子団を判別

NuclearとMagneticの部分

◆ スピン量子数 $\neq 0$ の原子核は磁気(双極子)モーメントを持つ。

原子核：陽子が正電荷を持っているので、
原子核自身も正電荷
中性子：電荷を持たない

原子核の自転運動により磁力線が発生

磁気(双極子)モーメントが発生

磁場の中に入れると

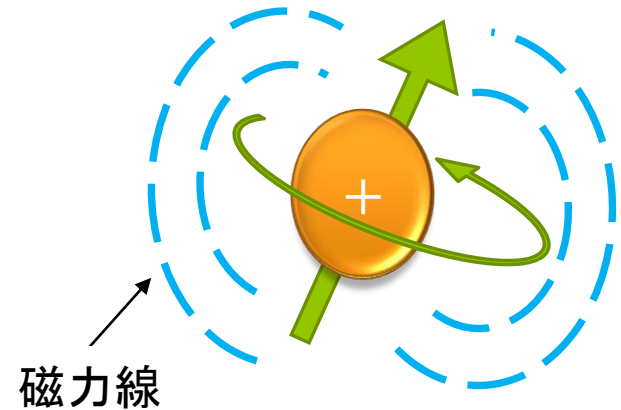
ラーモア歳差運動

→ 自転しながら倒れかかったコマの
ような回転運動をはじめ。

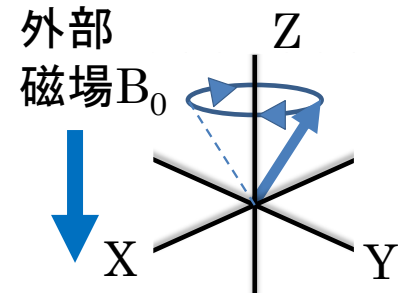
ラーモア周波数

$$\nu = \gamma B_0$$

γ : 磁気回転比
(原子固有の定数)
 B_0 : 外部磁場の強さ



磁気モーメントを
有する原子核



ラーモア歳差運動

ラーモア周波数(参考資料)

- ・ γ が高いほど高周波数で共鳴

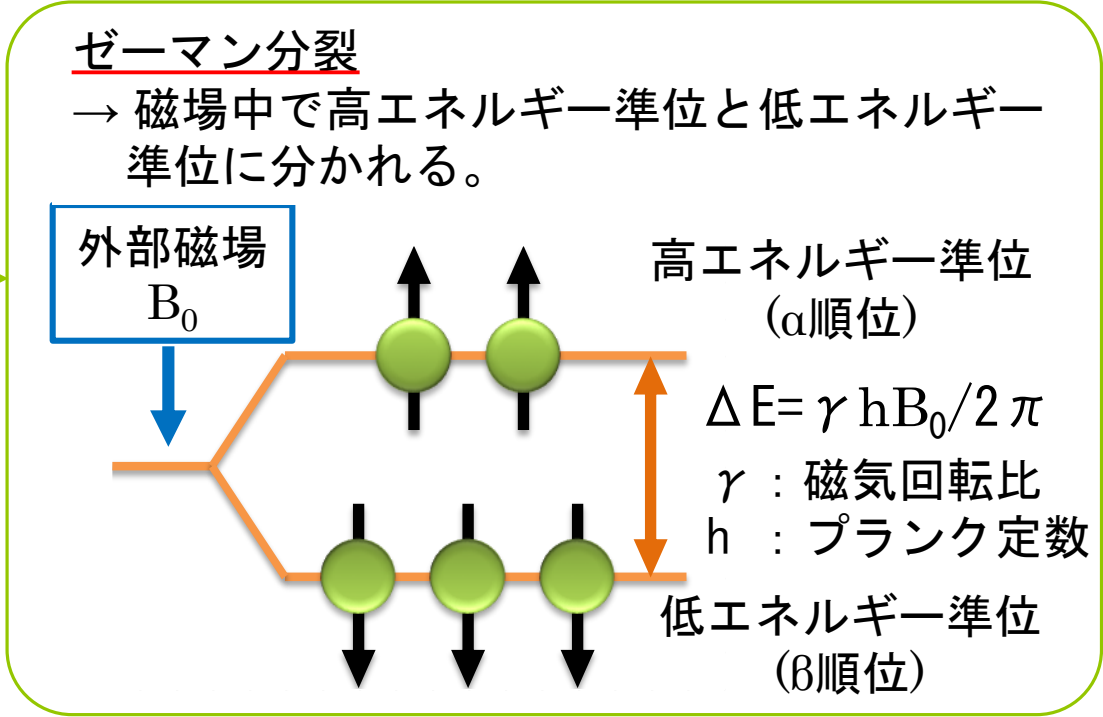
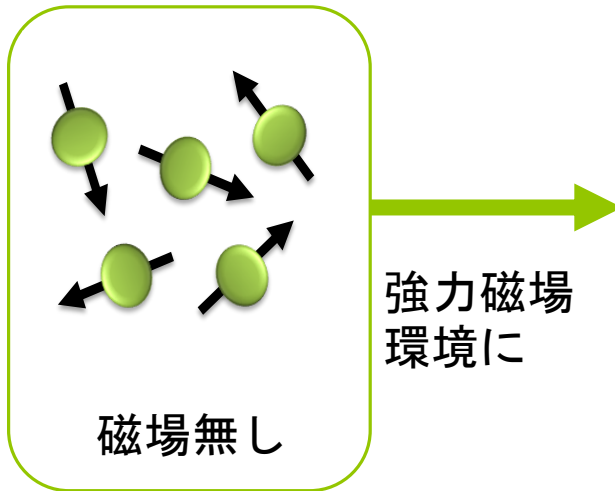
→ ^1H が最も共鳴周波数の高い核種

$$\gamma (^1\text{H}) = 42.576 \times 10^6 \text{ Hz/T}$$

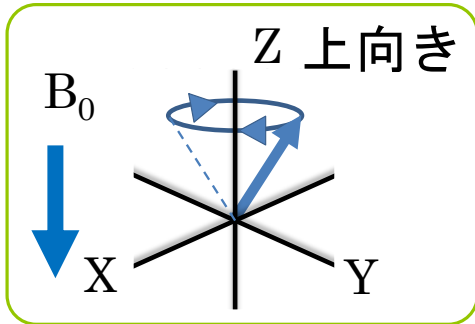
例) 各原子核の共鳴周波数 ($B_0=9.4 \text{ T}$ の場合)

^1H :	400MHz
^{19}F :	376MHz
^{31}P :	162MHz
^{13}C :	100MHz
^{29}Si :	79.5MHz
^2H :	61.4MHz
^{17}O :	54.2MHz
^{15}N :	40.5MHz
^{103}Rh :	12.7MHz

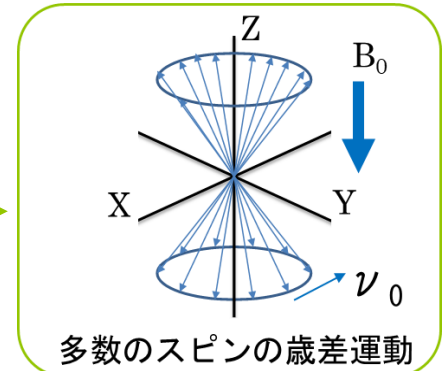
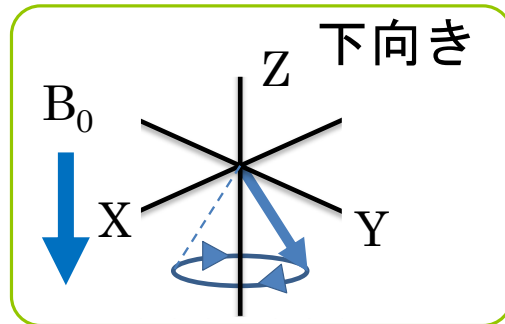
NuclearとMagneticの部分



より詳細にみると

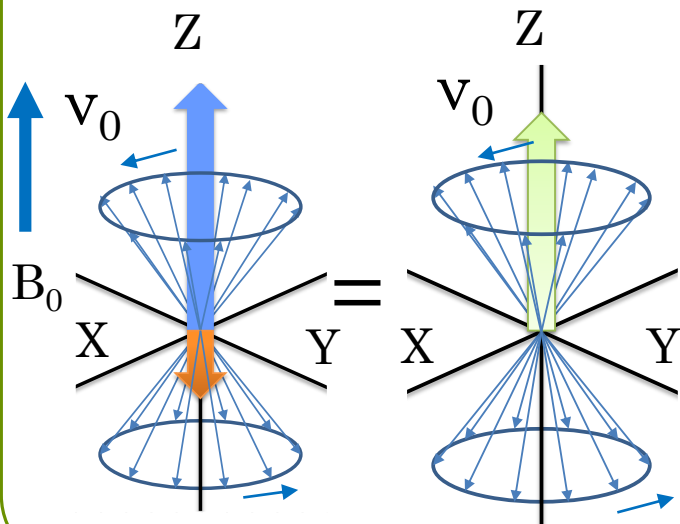


+



磁化ベクトルと共鳴(Rの部分)

◆ 熱平衡状態



励起

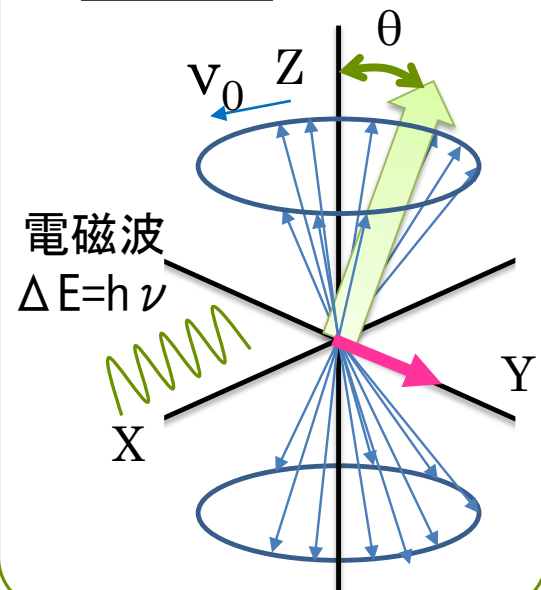
振動数 ν_0 (歳差運動)と同周波数の電磁波を照射。フリップ角 θ で傾く








緩和

電磁波照射後吸収したエネルギーを放出して熱平衡状態に戻る

◆ 励起状態



緩和時間：緩和の時定数

-  上向きスピンのベクトル和
-  下向きスピンのベクトル和
-  磁化ベクトル
-  と  の差し引き



磁化ベクトルのY軸成分

- ・ Y軸成分が受信機で検出される。
- ・ $\theta=90^\circ$ のとき、Y軸成分が最大となり、シグナル強度も最大になる。

NMRの測定感度

◆天然存在比

自然界に存在する各元素の同位体存在比。

NMR測定では、天然存在比が高いと高感度に！！

天然存在比の高い核種： ^1H ：99.985%， ^{19}F ：100%， ^{31}P ：100%

天然存在比の低い核種： ^{15}N ：0.37%， ^{17}O ：0.037%

◆総合相対感度

天然存在比を考慮した相対感度。

天然存在比が低い核種の場合、 ^{13}C と比較するのが一般的

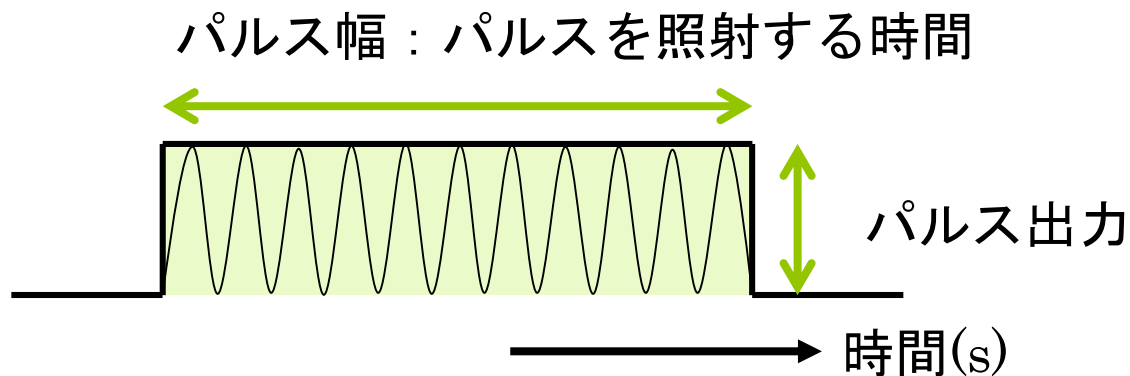
$$R' = \frac{I(I+1) \nu_X^3}{\frac{3}{4} \times \nu_{^{13}\text{C}}^3} \times \frac{N_X}{N_{^{13}\text{C}}}$$

I : スピン数
N : 天然存在比
R' : 総合相対感度

NMRの知っておくべき知識

◆RF(radio frequency)パルス

- ・ パルス (広い範囲の振動数を含む電磁波) の利用が主流
 - 振動数 F の電磁波を t 秒継続するように速やかにON/OFFすると F を中心として幅を持つ電磁波を照射できる。
- ・ フリップ角はパルス幅(pulse width)で決まる。
 - NMR信号強度は磁化ベクトルの y 成分の大きさで決まる。フリップ角90度の場合、 y 成分は最大となる。



NMRで知っておくべき知識
～ NMR測定 ～

NMR測定の流れ

① 測定準備

- 測定法選定
- サンプル調整
- ロック+シム調整
- チューニング

② 測定操作

- 条件設定
- 予備測定
(必要な場合)
- 本測定

③ データ処理 + 解析

- ウィンドウ関数
- ゼロフィリング
- 高速フーリエ変換
- データ補正
- スペクトル解析

↑
【本日の説明部分】

分解能の良好なスペクトルを取得するために大事な部分

代表的な測定法

1次元NMR

- ^1H , ^{13}C 測定
 - 多核測定
(^{19}F , ^{15}N , ^{31}P など)
 - DEPT
- etc....

2次元NMR

- COSY
 - HMQC, HSQC
 - HMBC
 - TOCSY
 - NOESY
 - DOSY
- etc...

各測定法の詳細は、瀧さんが紹介します。

NMRで知っておくべき知識

①測定準備

サンプル管の選択

サンプル準備で最重要！！

1) 真円度(肉厚ムラ)、反りの小さい良質なものを選ぶ！！

- ・ 真円度が小さいとシム調整の時間短縮に！！
- ・ 反りが小さいとサイドバンドの抑制やシム調整時間短縮に！
プローブ内RFコイルへの接触リスクも減少！

2) 汚れ、キズ等のないきれいなものを選ぶ！！

- ・ 汚れ(埃、化学的汚れ)を洗浄し、完全に乾燥させる
- ・ サンプル管表面の傷、欠けはシム調整を困難にする場合も！

◆真円度
肉厚ムラを数値化

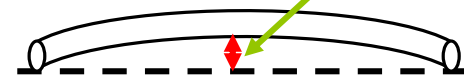
試料管
外側
の中心

肉厚ムラ

試料管
内側
の中心

試料管を上部から見た図

◆反り
曲がり度合いを数値化



試料管を横から見た図

特殊試料管

1) テフロン試料管

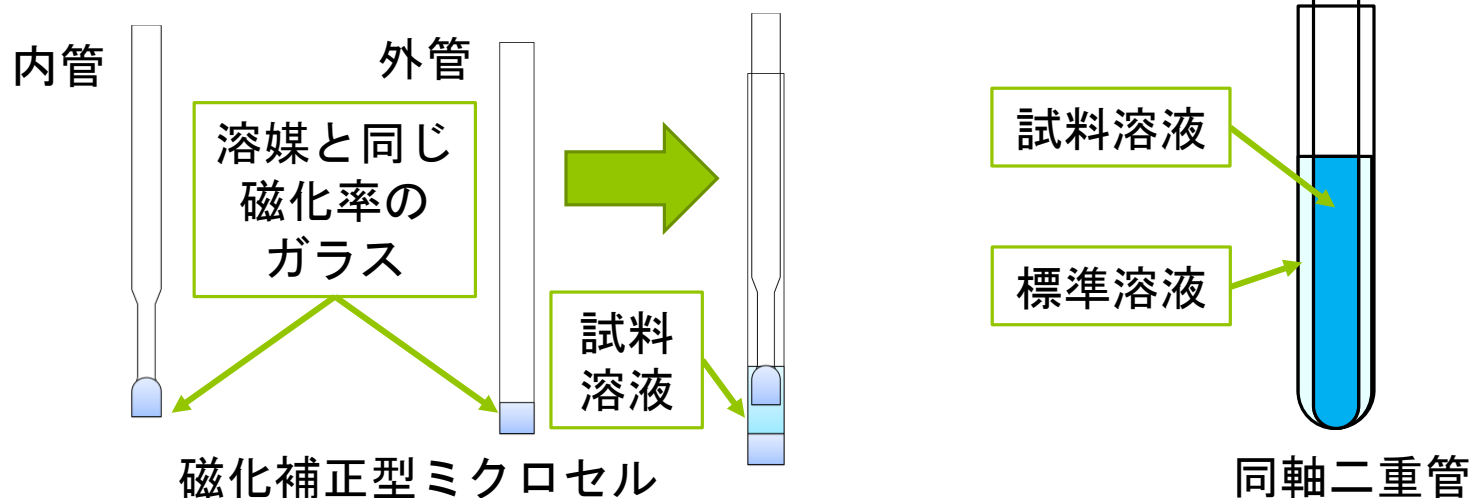
- ・ 試料管由来の ^{29}Si 、 ^{11}B の信号が出ない。

2) 磁化補正型マイクロセル

- ・ 液量を減らし分解能への影響低減が必要なとき。
- ・ D_2O 、 CDCl_3 、 DMSO-d_6 、 CD_3OD 用が市販されている。

3) 同軸二重管

- ・ サンプルが重水素溶媒に溶けない or 溶かしたくない場合
→ 希少 or 高価なサンプルを測定後に回収したい・・・など



試料の準備(参考資料)

→ 測定法、分子量、分子構造、緩和時間、サンプル管、外部磁場によって、必要な試料量は異なる。

【必要な試料量の目安】

※以下の条件の場合

400MHz、5mm試料管を使用

分子量300-500程度、溶媒0.5-0.6mLに溶解

測定法	必要な試料量	測定時間の目安
1D ^1H NMR	5mg	2分
1D ^{13}C NMR	10mg	1時間
2D ^1H - ^1H COSY	5mg	30分
2D ^1H - ^{13}C HMQC	5mg	30分
2D ^{13}C - ^1H COSY	10mg	3-4時間
2D ^1H - ^{13}C HMBC	5mg	1-2時間

重水素化溶媒

→ 溶媒中の軽水素 ^1H を重水素 $^2\text{H}(\text{D})$ に置換したもの

◆ 重水素を利用する目的

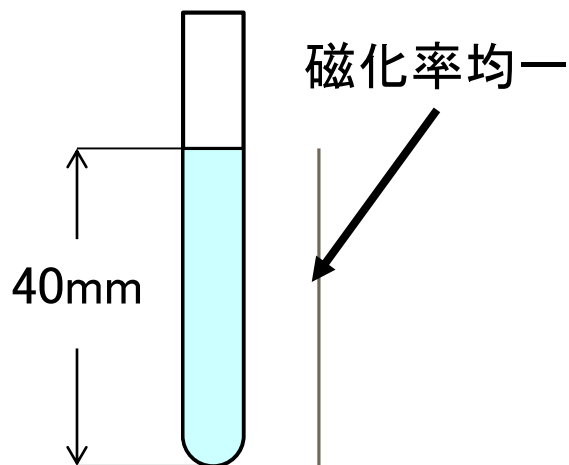
- 1) 軽水素溶媒を利用すると、溶媒由来の ^1H が巨大になり、サンプル由来の ^1H が観測できない。
- 2) NMRロックのため

溶媒	沸点(°C)	融点(°C)	$\delta_{^1\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{^{13}\text{C}}$ (ppm)
CDCl_3	62	-64	7.24	77.0
D_2O	101.4	3.8	4.67	—
CD_3OD	65	-98	3.30 ,4.78	49.0
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	57	-94	2.04	29.8
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	189	18	2.49	39.5
C_6D_6	80	5	7.15	128.0

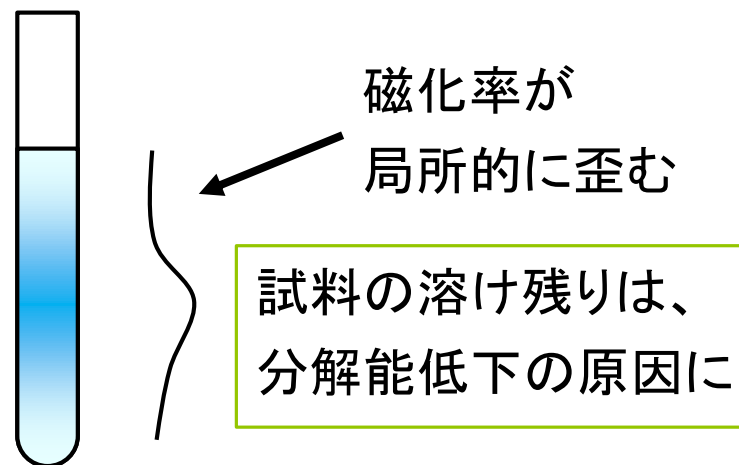
試料調整

- 1) 液量、液高を一定に揃える。
 - ・ 液量、液高の変化は分解能に影響する。
 - ・ 試料管を封管すると溶媒揮発による液量変化を防止可能
- 2) 試料を均一に溶解する。
 - ・ 試料溶け残りは分解能低下の原因に。
 - ・ 試料管内に濃淡があると局所的な磁化率の歪みの原因に
 - ・ 粘性が高い場合、ヒーター加熱等で均一度を高める。

[濃度が均一な試料]



[濃度が不均一な試料]



不溶物、不純物の除去

- 1) ゴミ等の不溶物は除去する。
 - ・ろ過などで取り除く。
- 2) 常磁性物質(金属イオン、有機ラジカル)は線幅増大の原因
 - ・溶媒の溶存酸素(有機ラジカル)は分解能低下の原因に。
窒素置換すると改善できる。
- 3) 溶媒の水分や酸が試料に影響を与える場合も！
 - ・溶媒は冷暗所に保管する
(クロロホルムは保管中に塩酸を発生させる場合がある)
 - ・サンプリング時に水分が溶媒に入らないよう注意する。
一度利用したピペットから溶媒瓶に水分が移る場合も！

NMRロック

→測定中の超伝導磁石の磁場、ラジオ波の経時変化を重水素核(^2H)などのNMRシグナルを利用して補正する機構

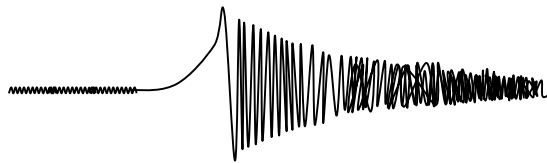
1) ロック周波数

- ・重水素化溶媒に含まれる ^2H の共鳴周波数

2) ロックパワー

- ・ロックシグナル観測パルス出力の強さ
- ・数値が大きすぎると飽和して不安定になり、小さすぎるとロックがかかり難くなる。

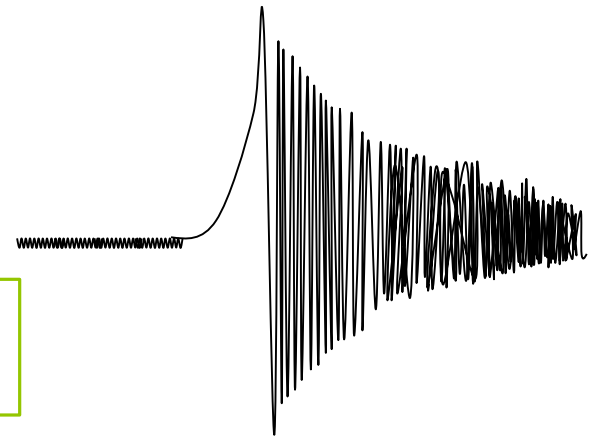
ロックシグナル



ロックパワー
大



シグナル→ 大
ノイズ→ 変化無



NMRロック

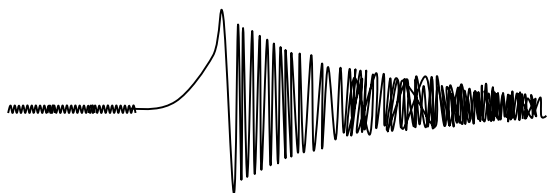
3) ロックゲイン

- ・ ロックレシーバー（受信機）のレシーバーゲイン
- ・ 数値を大きくすると信号とノイズの両方が増幅される。

4) ロックフェイズ

- ・ ロックシグナルの位相。
- ・ シグナルが最大になるように調整する。

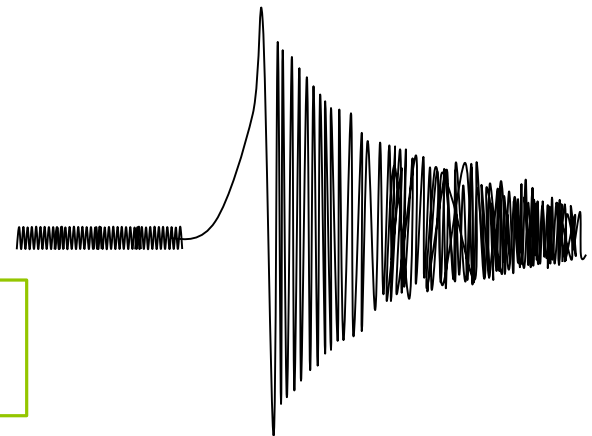
ロックシグナル



ロックゲイン
大



シグナル → 大
ノイズ → 大



通常はオートロックを利用するので、条件を細かく設定する必要は無い。

シム

→ 試料管周辺の局所的な磁場の歪みを直す補正磁場

1) シム調整 (シミング)

- ・ 磁場補正を行うこと(分解能調整)

2) シムコイル(室温シム or カレントシム or ルームシム)

- ・ 磁場補正を行うための複数のコイル
- ・ コイルに流す電流値を調整して磁場を補正する。
- ・ 室温シムの補正項は20種類以上(垂直、水平の2方向)

3) オートシム

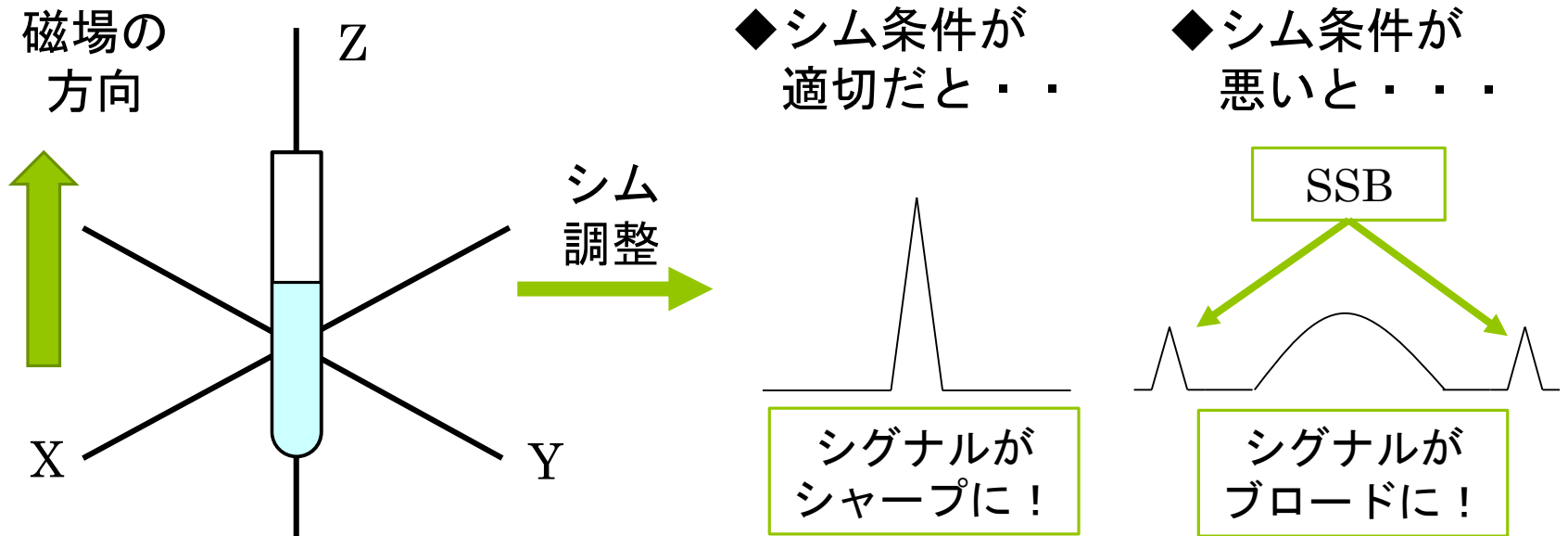
- ・ ロックシグナルが最大になる補正值を自動で探す機能

4) グラジエントシム

- ・ 磁場勾配を利用し、試料部の磁場分布(磁場マップ)を測定。試料の磁場分布が平坦になる補正值を計算で求める。
- ・ 開始時のシム条件に関係なく数分でシム調整が可能

シム条件

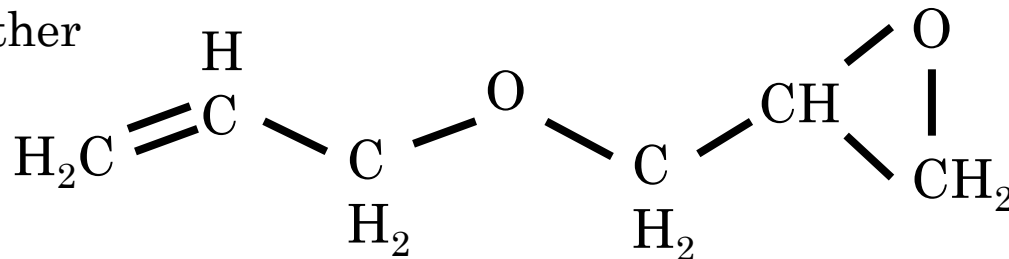
- 1) 垂直方向シム(アキシアルシム) : $Z1, Z2, Z3, \dots, Z6$ など
 - ・ 試料管を回転させながら調整
 - ・ 線形に大きく影響する補正項
- 2) 水平方向シム(ラジアルシム) : $X1, Y1$ など
 - ・ 試料管の回転を止めて調整
 - ・ シム条件が悪いとスピニングサイドバンド(SSB)が発生



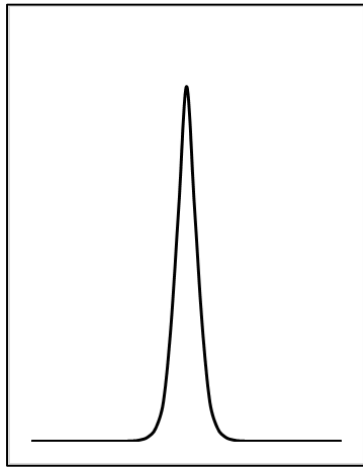
シム調整の方法

- 1) 液量4cmの標準試料(AGE : JEOL推奨)を用意する。
 - ・ 液量は分解能に大きな影響を与える。
(低沸点溶媒の場合、封管すると液量変化を防止できる。)
 - ・ 可能であれば、溶媒に合わせて数種類の標準品を用意
 - ・ 分子量があまり大きくなく、シグナルがシャープ
 - ・ 安定で分解しにくい
- 2) ロックシグナル強度が最大となる補正項(Z1-Z3など)を探す。
 - ・ 分解能の良否は、実際にスペクトルで確認する。
 - ・ 標準試料でロックシグナルの値が最大値を示しているも、テトラメチルシラン(TMS;(CH₃)₄Si)などのピークが分裂していれば、シムを再調整する。

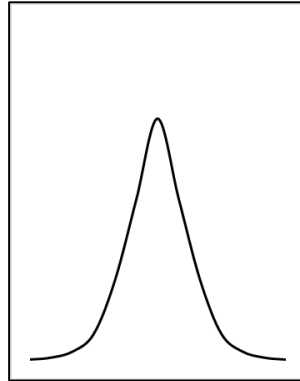
◆ Allyl Glycidyl Ether
(分子量114.14)



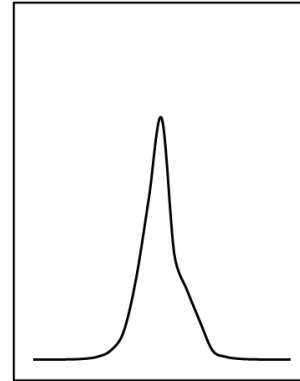
線形による分解能の判断(垂直方向)



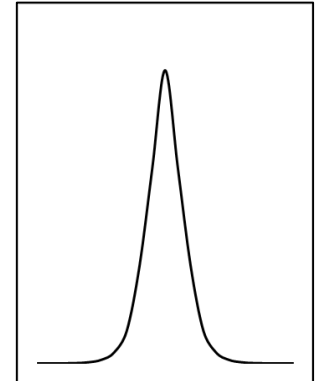
- シム OK
[線形の特徴]
- ・シャープ
 - ・左右対称
 - ・先端割れ無



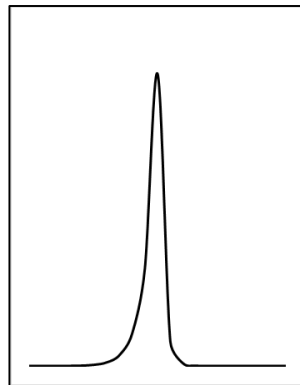
Z1がずれている
(シグナルが
ブロード)



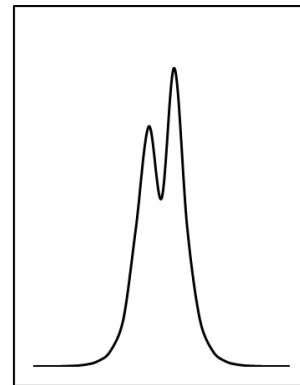
Z2がずれている
(シグナル上部が
非対称)



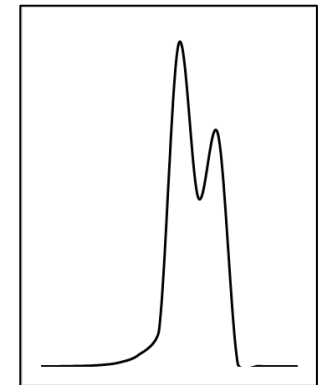
Z3がずれている
(立ち上がりが
ブロード)



Z4がずれている
(立ち上がりが非対称)



Z1,Z3が
ずれている



Z2,Z4が
ずれている

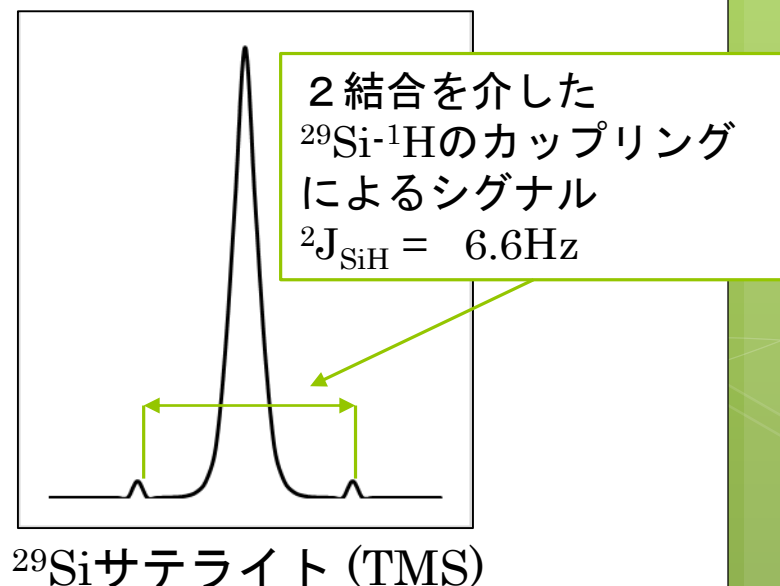
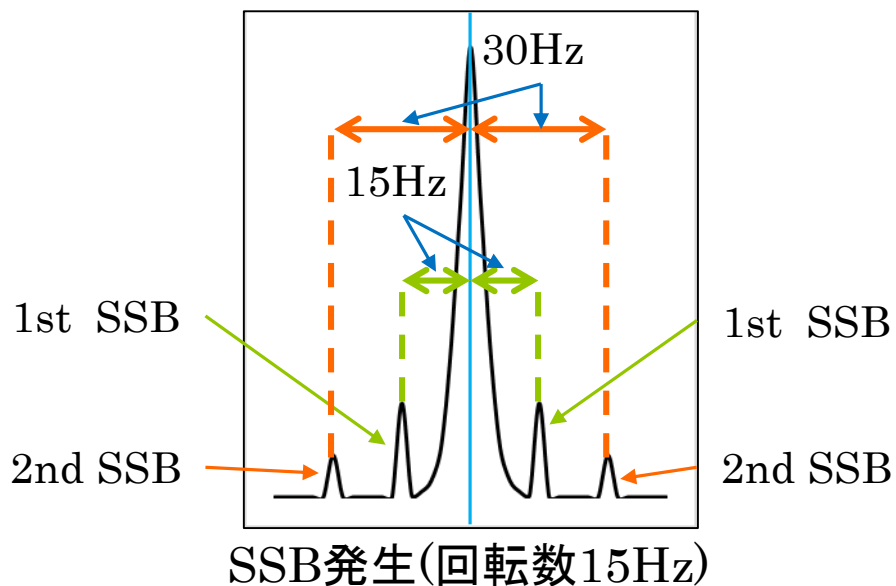
線形による分解能の判断(水平方向)

1) スピニングサイドバンド(SSB)の発生。

- ・ 試料管回転により発生し、回転を停止すると消失
- ・ シグナルに対して左右対称に発生する。

例) 回転数15Hzの場合 → 1_{ST} SSB ±15Hz 2_{nd} SSB ±30Hz

- ・ 分解能が良好な場合は、カップリングによるシグナルが観測される。これはSSBとは異なる。(回転数に依存しない)



プローブチューニング

→ 測定対象核の周波数にコイルを同調させること。

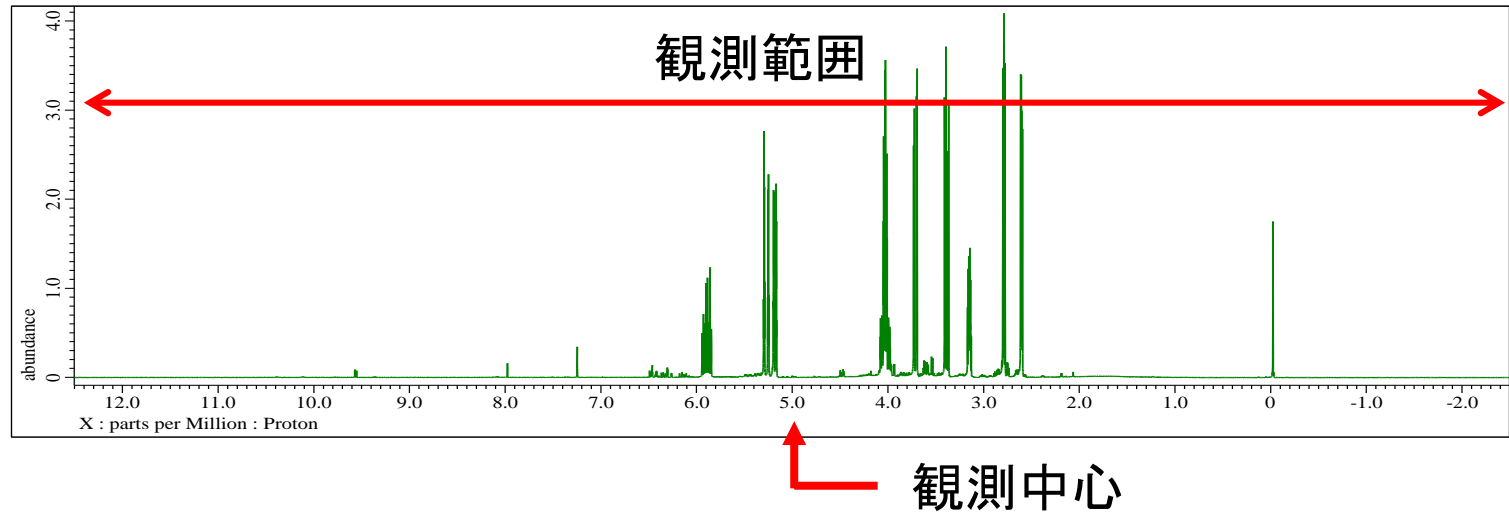
- 1) 試料溶液の比誘電率により周波数に変化する。
 - ・ 比誘電率は溶媒、塩濃度、溶媒温度により異なる。
 - ・ 塩濃度が高くなるとチューニングが合わせ難くなる。
- 2) チューニングが不適切だと、感度低下の原因に！
 - ・ マルチパルス測定では、パルス幅の誤差が累算される。

溶媒	比誘電率
CDCl ₃	4.8
D ₂ O	80.2
CD ₃ OD	33.0
(CD ₃) ₂ CO	21.0
(CD ₃) ₂ SO	47.2
C ₆ D ₆	2.3

NMRで知っておくべき知識

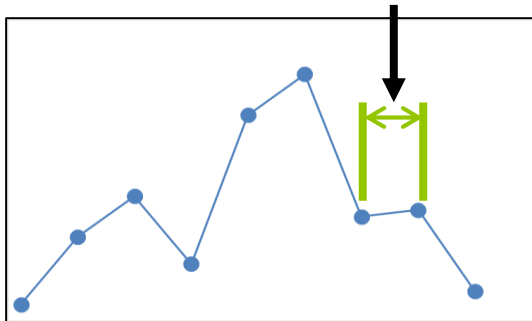
②測定操作

観測範囲とデジタル分解能

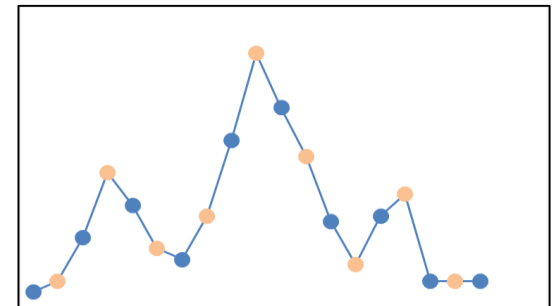


$$\text{デジタル分解能}(Hz) = \frac{\text{観測幅}(Hz)}{\text{データポイント数}}$$

デジタル分解能



データポイント数
増やす

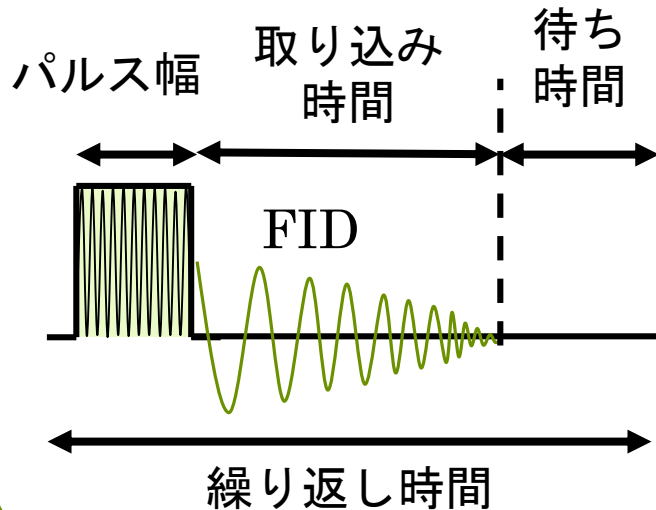


パルスシーケンスの設定内容

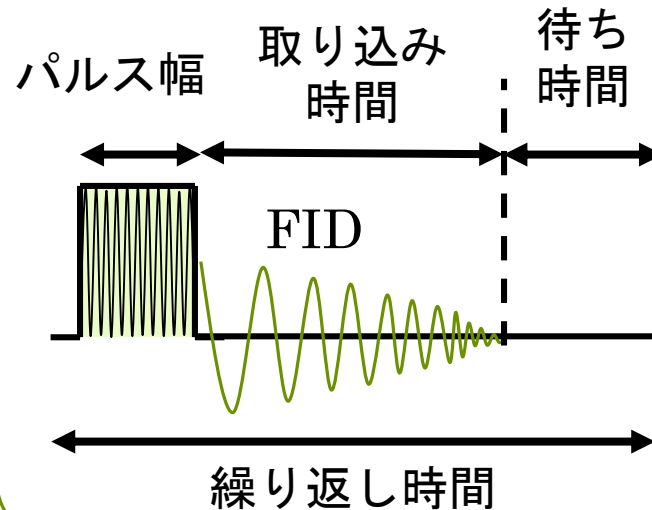
◆ パルスシーケンス

→測定に使用するパルス幅、待ち時間を時系列にまとめたもの。

積算1回目



積算2回目



指定した回数
積算する。

低感度の
核種の場合
↓
積算回数を
増やす。

◆ FID(Free Induction Decay)

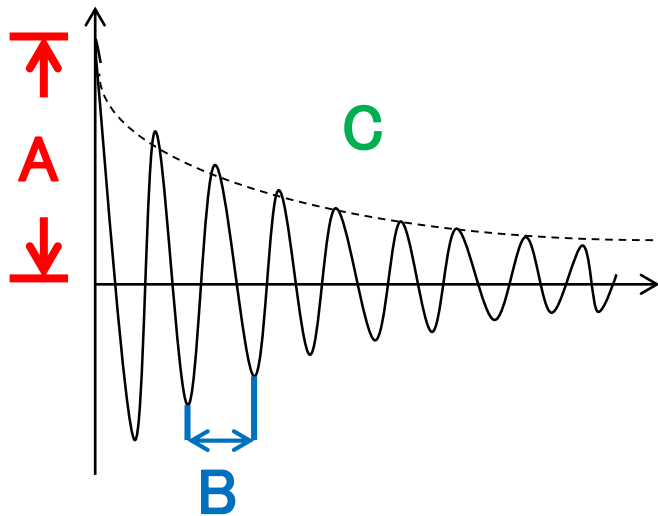
→パルス照射後の試料のエネルギー減衰を観測したデータ

NMRで知っておくべき知識

③データ処理

データ処理の手順

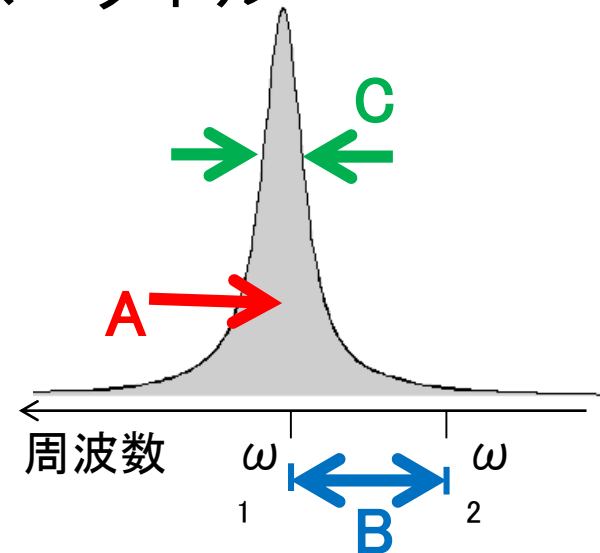
FID (Free Induction Decay)



Fourier変換

強度情報
周波数情報
減衰の速さ

スペクトル



Fourier変換前処理

- ・ DCオフセット処理
- ・ ウィンドウ関数処理
- ・ ゼロフィリング

Fourier変換後処理

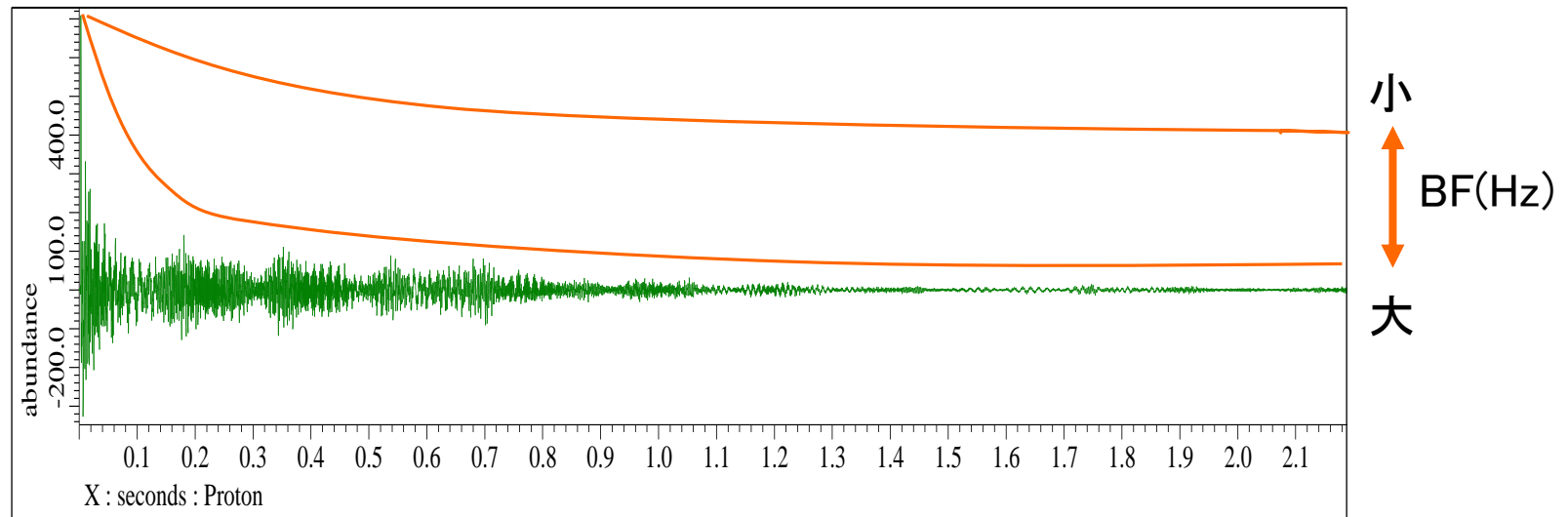
- ・ 位相補正
- ・ ベースライン補正
- ・ リファレンス設定
- ・ ピーク検出
- ・ 積分

ウィンドウ関数

- ・ フーリエ変換前にFIDに適切な関数を掛け合わせて
→S/N、線幅の見かけが向上。
- ・ 1次元NMRでは、指数関数を利用することが多い。

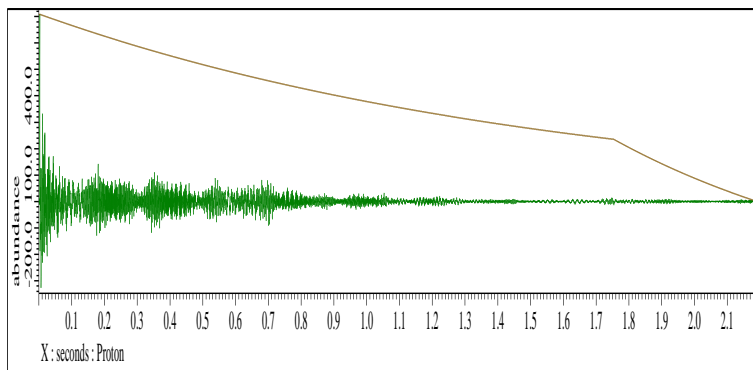
指数関数 $f(t) = \exp(-\pi b t)$ b : ブロードニングファクタ(BF)

- ・ BFを大きくするとFID後半部分のノイズ成分の影響を低減できます。
→ただし、FIDの減衰を早くすると信号の線幅を広げるため注意！

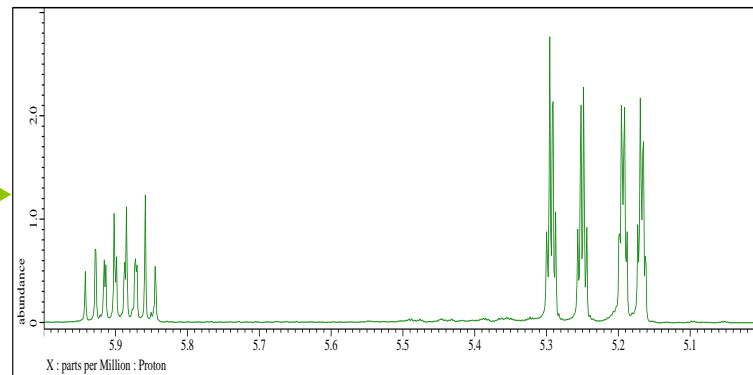


BFを変えてみると...

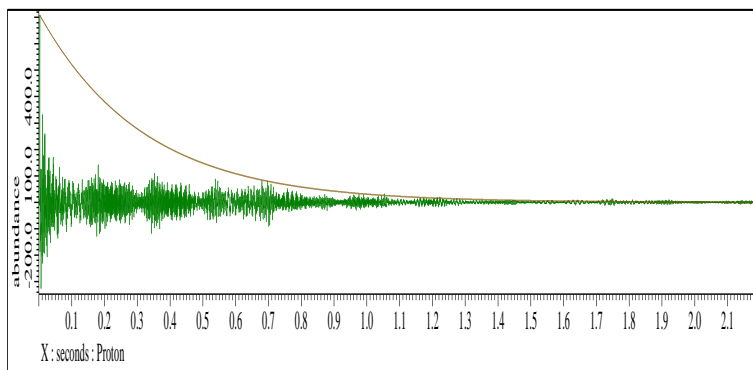
BF : 0.2Hz



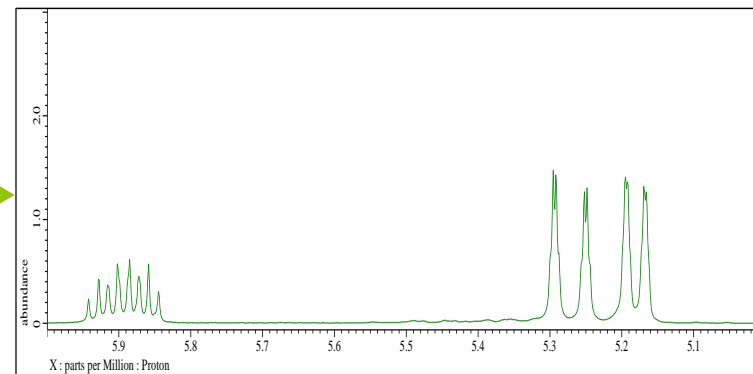
FT



BF : 2.0Hz



FT

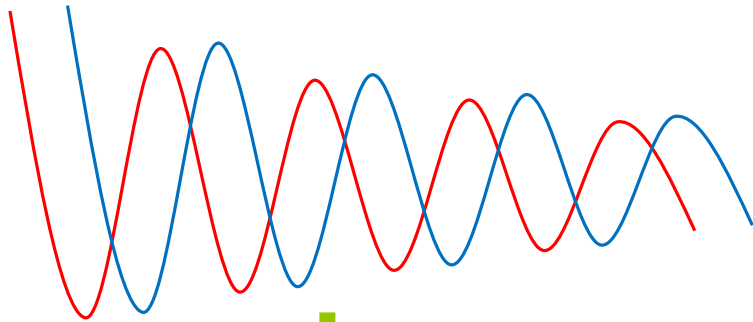


【BF値の目安】

^1H : 0.1 ~ 0.3 Hz

^{13}C : 0.5 ~ 2 Hz

ゼロフィリング

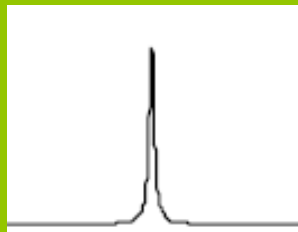


— 実部
— 虚部 : 実部のデータより
半波長ずらしたデータ

↓ フーリエ変換

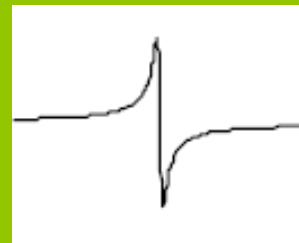
FIDのデータポイント $2N$ 個
→ 実部 N 個 虚部 N 個

実部のデータポイント N 個



吸収波形型

虚部のデータポイント N 個

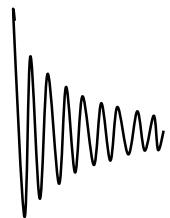


分散波形型

スペクトルとして表示されるのは実部のみ

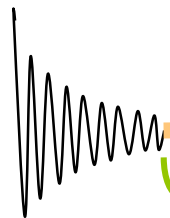
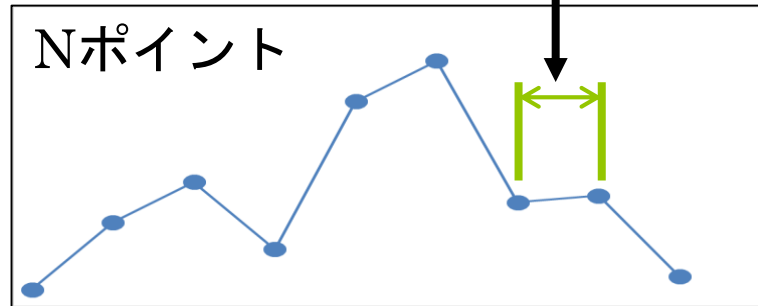
ゼロフィリングにより、実部と虚部が独立でなくなる。

ゼロフィリング



2Nポイント

FT
→

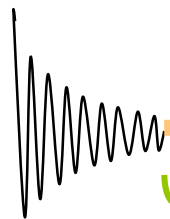
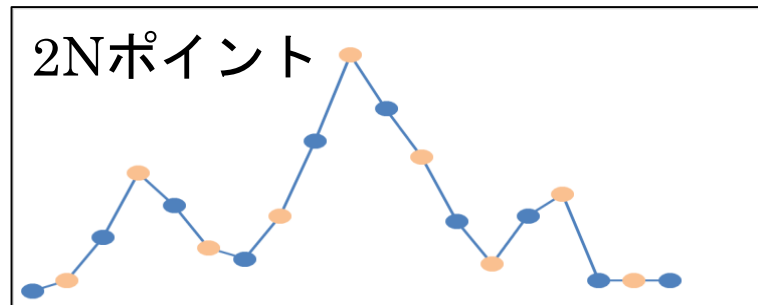


データポイント2倍



ゼロフィリング

FT
→

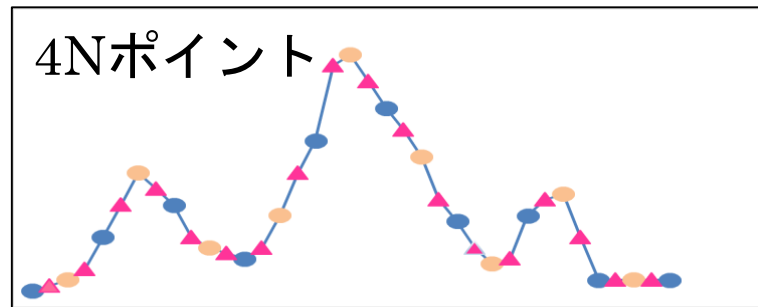


データポイント4倍



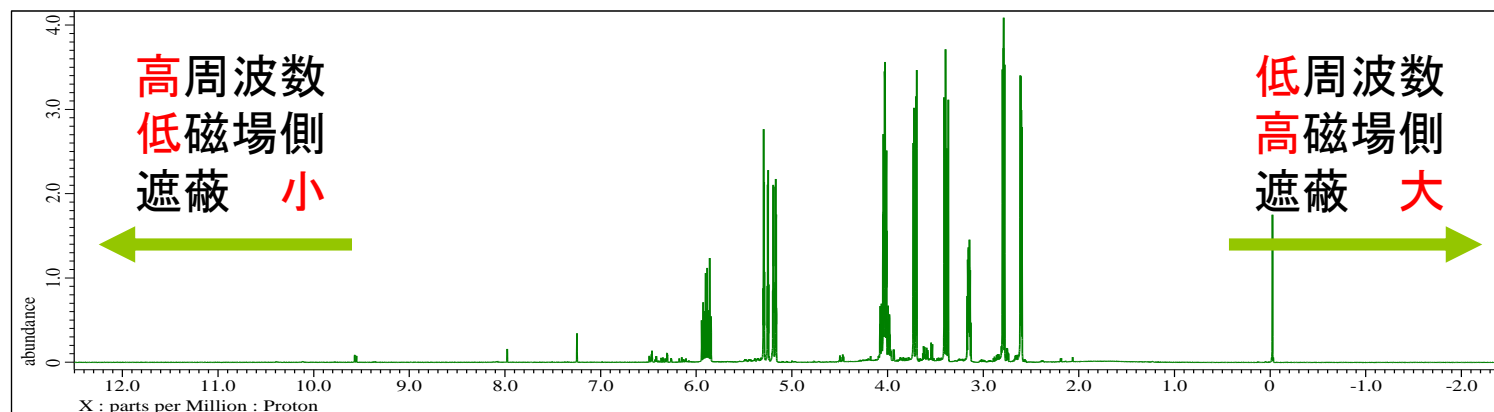
ゼロフィリング

FT
→



化学シフト

→ 磁気遮蔽(原子核周辺の電子による磁場の遮蔽)による、観測シグナルと基準シグナルの共鳴周波数の差を表す。



$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{観測シグナルの共鳴周波数} - \text{基準シグナルの共鳴周波数}}{\text{基準シグナルの共鳴周波数}} \times 10^{-6}$$

代表的な基準物質：テトラメチルシラン(Tetramethylsilane : TMS)

- ◆ 化学シフト表 → 原子団(官能基)の化学シフトをまとめた表
- ◆ 帰属 → それぞれのシグナルがどの原子団に由来するか決める作業

化学シフト

外部磁場



電子の作る
小さな磁場



原子核



電子

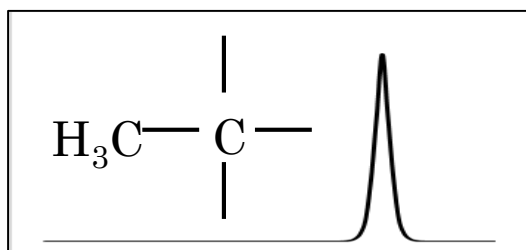


原子核周りの電子密度
により磁気遮蔽の強さ
が異なる。



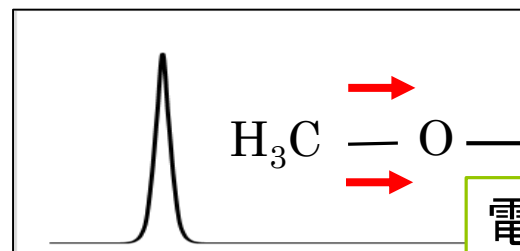
◆ ^1H 周辺の電子密度：大

- ・ 原子核の感じる磁場：小
- ・ シグナルのシフト：右方向



◆ ^1H 周辺の電子密度：小

- ・ 原子核の感じる磁場：大
- ・ シグナルのシフト：左方向

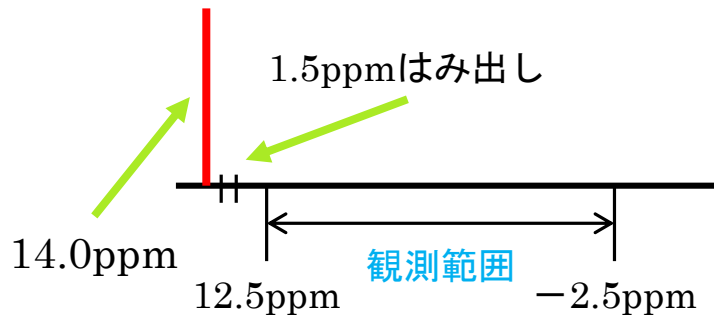


電子求引基

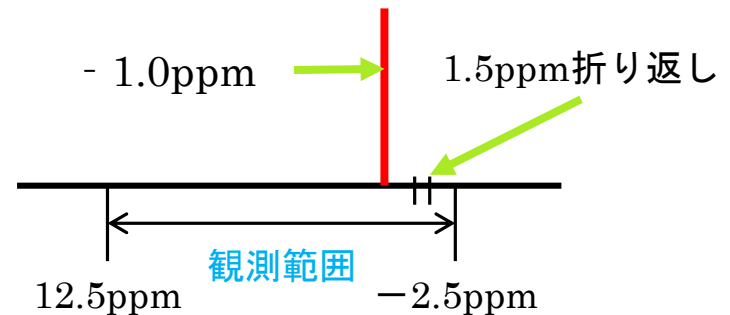
折り返し信号

→ 観測周波数範囲外のシグナルが入り込み、ありえない位置にピークが現れる現象

★本来観測されるべきシグナル



★折り返し現象が発生したシグナル



- ・ デジタルフィルタを利用する際は、折り返しピークは考慮不要
→ 近年のNMRはデジタルフィルタを容易にON/OFF可能
- ・ 観測範囲の広い核種の場合は、折り返しピークを利用してピークの有無をチェックする場合もある。



北海道大学
HOKKAIDO UNIVERSITY