第 17 回 若手 NMR 研究会 in 箱根

生体系溶液 NMR の基礎
― プロダクトオペレータ ―

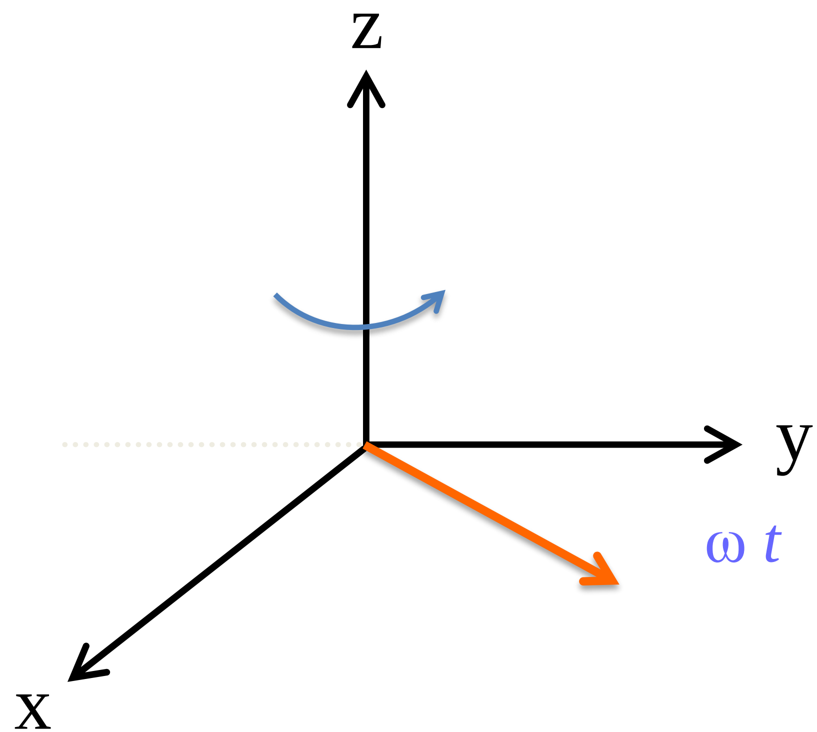
2016 年 9 月 11 日

池上貴久

化学シフト ω の展開

$$I_x \rightarrow I_x \cos(\omega t) + I_y \sin(\omega t)$$

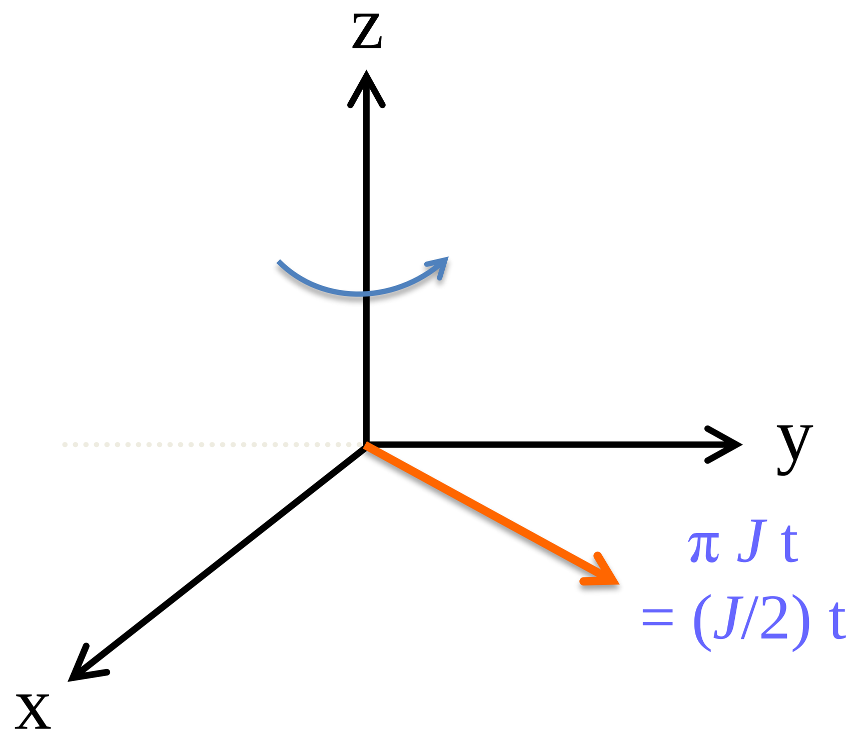
$$\mathcal{H} = \omega \cdot I_z$$



J カップリングの展開

$$I_x \rightarrow I_x \cos(\pi J t) + 2 I_y S_z \sin(\pi J t)$$

$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2 I_z S_z$$



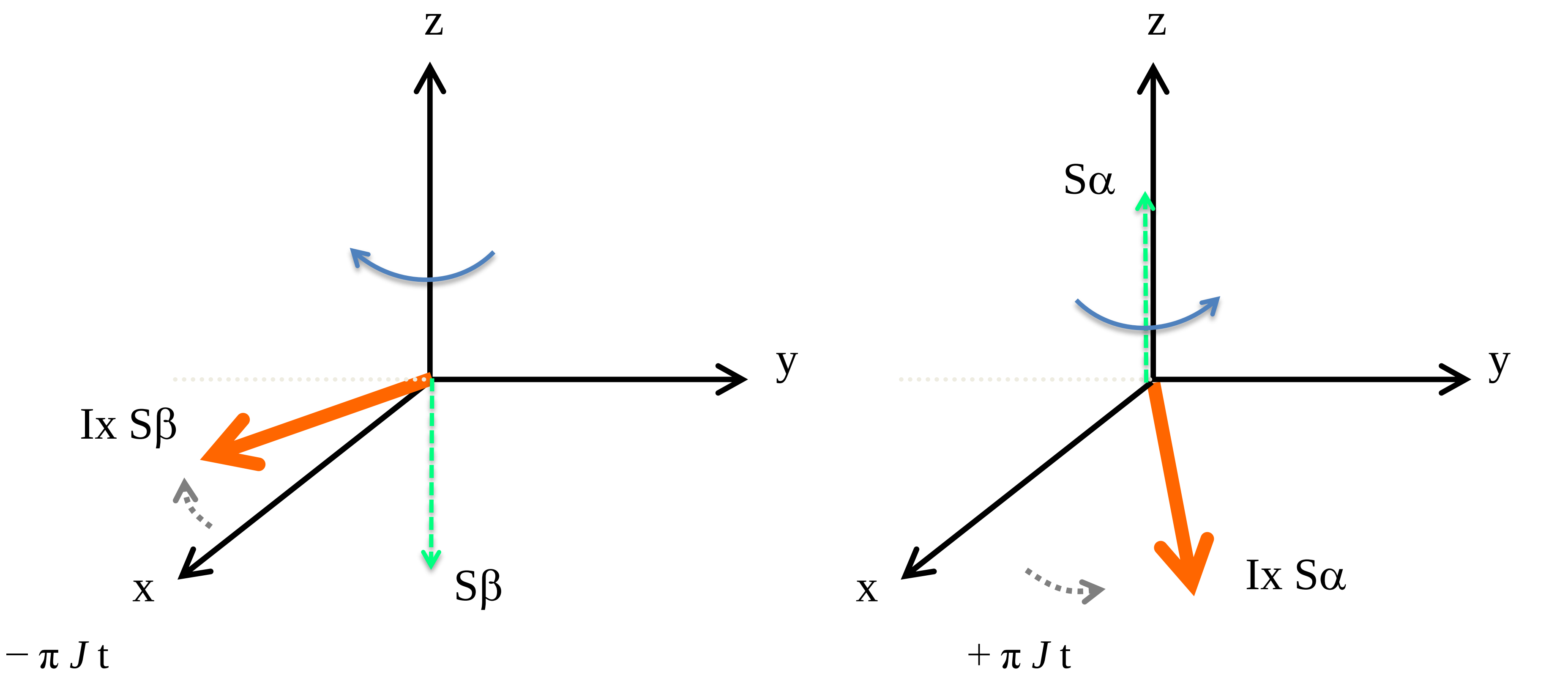
Ｊカップリングの「２」「π」とは?

$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2 I_z S_z$$

π *J* 2 Iz Sz（rad/s）= *J* Iz Sz（Hz）
π *J* *t*（rad/s）= (*J*/2) t（Hz）

$$I_x \to I_x \cos(\pi J t) + 2 I_y S_z \sin(\pi J t)$$

$$I_x \to I_x \cos\left(\frac{J}{2} t\right) + 2 I_y S_z \sin\left(\frac{J}{2} t\right)$$



$$I_x S_\alpha \rightarrow I_x S_\alpha \cos\left(+\tfrac{J}{2}t\right) + I_y S_\alpha \sin\left(+\tfrac{J}{2}t\right)$$

$$I_x S_\beta \rightarrow I_x S_\beta \cos\left(-\tfrac{J}{2}t\right) + I_y S_\beta \sin\left(-\tfrac{J}{2}t\right)$$

$$I_x S_\alpha \rightarrow I_x S_\alpha \cos\left(+\tfrac{J}{2}t\right) + I_y S_\alpha \sin\left(+\tfrac{J}{2}t\right)$$

$$I_x S_\beta \rightarrow I_x S_\beta \cos\left(-\frac{J}{2}t\right) + I_y S_\beta \sin\left(-\frac{J}{2}t\right)$$

$$I_x S_\alpha + I_x S_\beta \rightarrow \left(I_x S_\alpha + I_x S_\beta\right) \cos\left(\tfrac{J}{2}t\right) + \left(I_y S_\alpha - I_y S_\beta\right) \sin\left(\tfrac{J}{2}t\right)$$

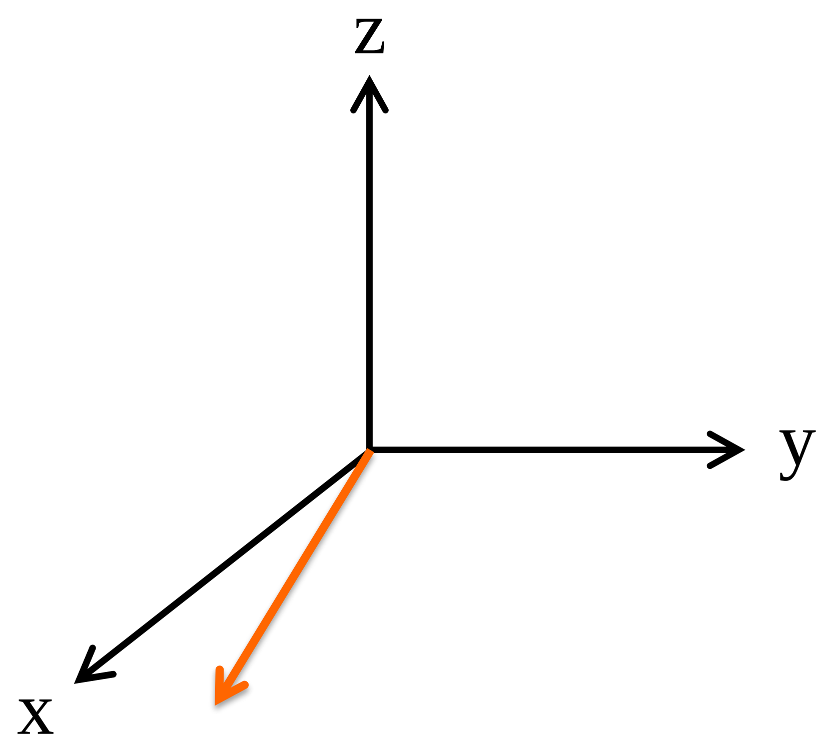
$S\alpha + S\beta = 1$

$S\alpha - S\beta = 2Sz$

$$I_x \rightarrow I_x \cos\left(\frac{J}{2}t\right) + 2 I_y S_z \sin\left(\frac{J}{2}t\right)$$

$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2I_y S_x$$

$$2I_x S_x \rightarrow 2I_x S_x \cos(\pi J t) - I_z \sin(\pi J t)$$



溶液 NMR で異種核２スピン系

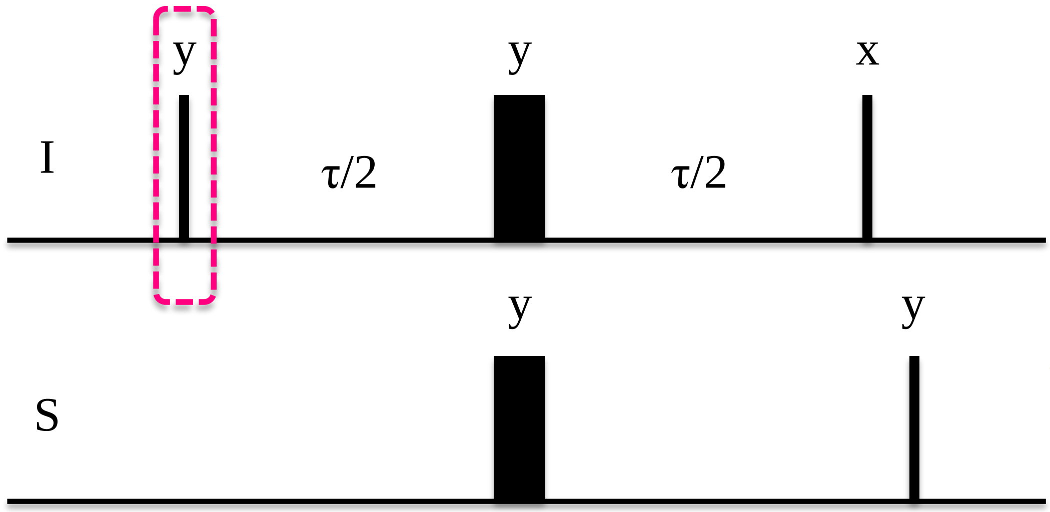
$$\mathcal{H} = \omega_I \cdot I_z + \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_zS_z$$

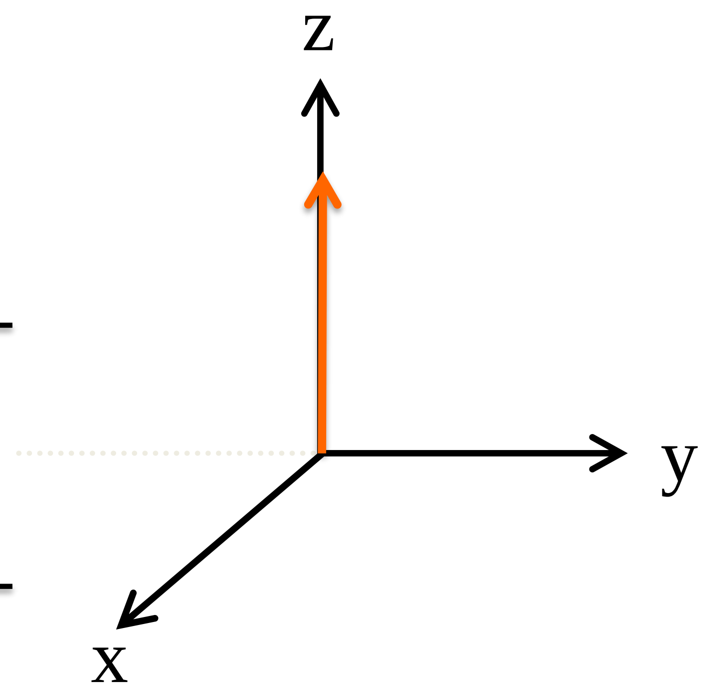
I の化学シフトの展開
S の化学シフトの展開
J_{IS} カップリングの展開

同種核２スピン系

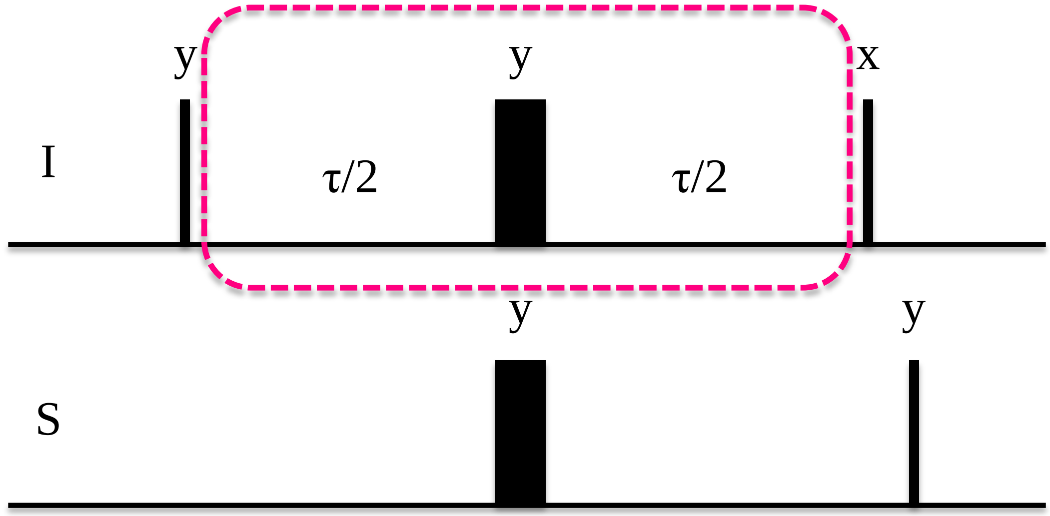
$$\mathcal{H} = \omega_I \cdot I_z + \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2\left(I_xS_x + I_yS_y + I_zS_z\right)$$

INEPT



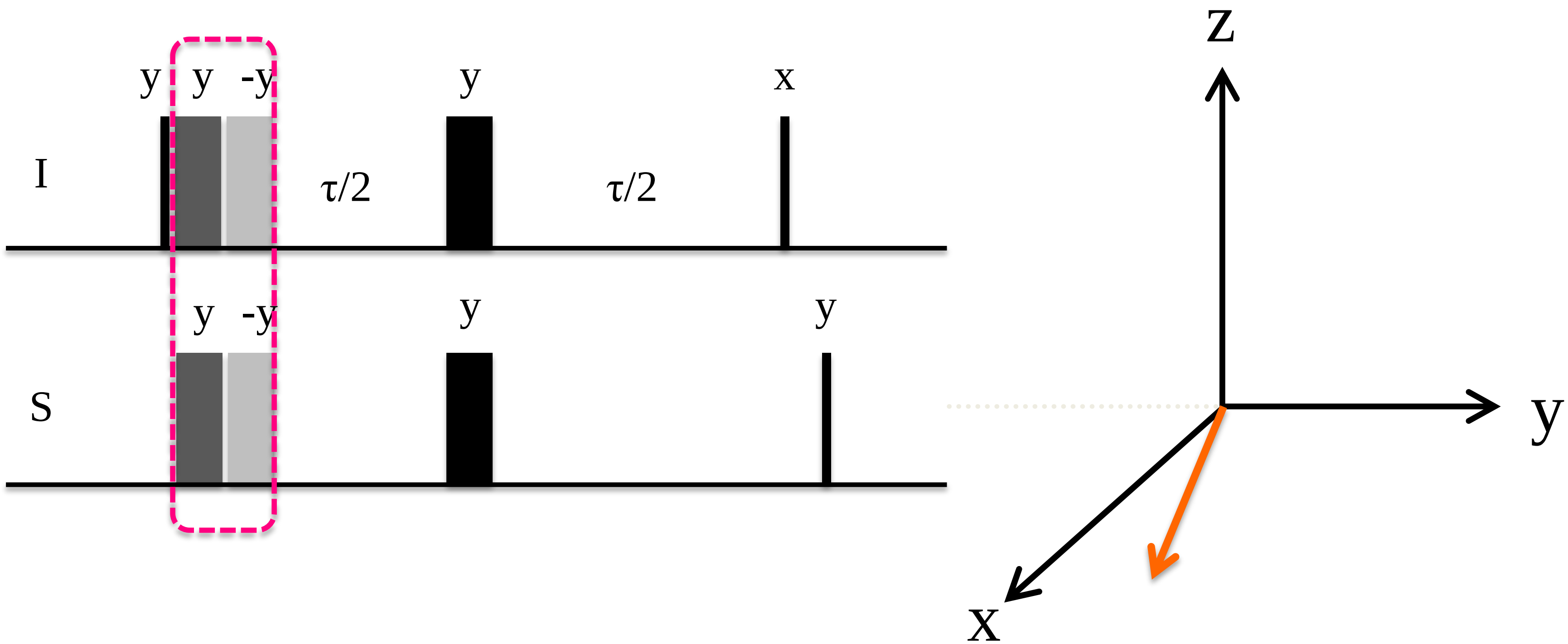


$$exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right)\cdot I_z\cdot exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right)=I_x$$



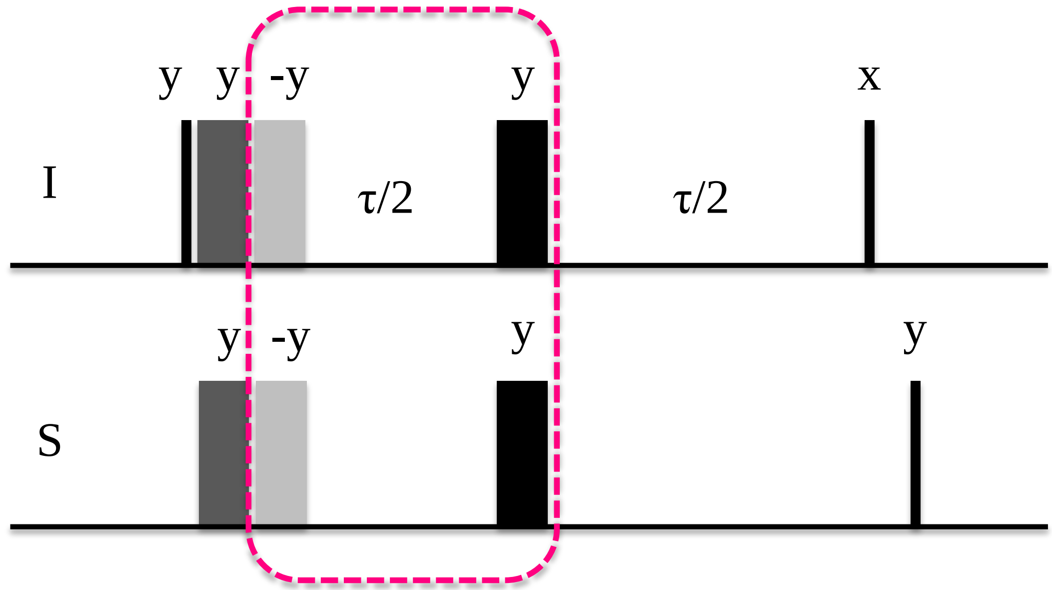
$$U(\tau) = exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180 \cdot Iy \cdot 180 \cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$

$$R_{180 \cdot Iy \cdot 180 \cdot Sy} = exp(i\pi I_y) \cdot exp(i\pi S_y) = exp(i\pi I_y + i\pi S_y)$$



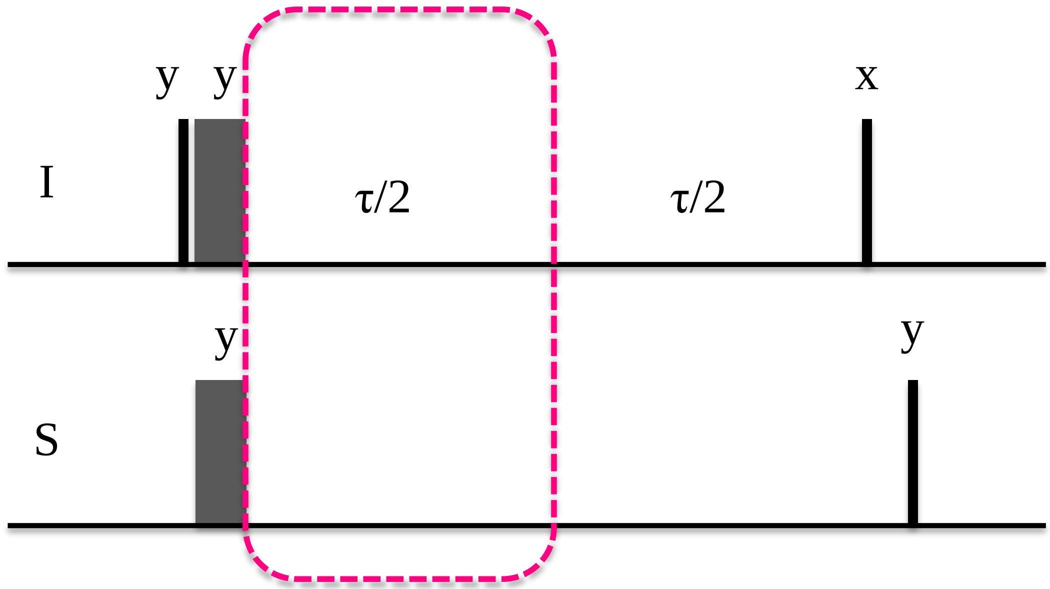
$$U(\tau) = exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180 \cdot Iy \cdot 180 \cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$

$$= R_{180 \cdot Iy \cdot 180 \cdot Sy} \cdot R_{-180 \cdot Iy \cdot -180 \cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180 \cdot Iy \cdot 180 \cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$



$$U(\tau) = exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$

$$= R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot R_{-180\cdot Iy\cdot -180\cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$



$$\left(R_{-180\cdot Iy\cdot -180\cdot Sy}\right)\cdot\mathcal{H}\cdot\left(R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy}\right)$$

$$=\left\{exp\left(-i\pi I_y - i\pi S_y\right)\right\}\cdot\left(\omega_I\cdot I_z+\omega_S\cdot S_z+\pi J\cdot 2I_zS_z\right)\cdot\left\{exp\left(i\pi I_y + i\pi S_y\right)\right\}$$

$$=-\omega_I\cdot I_z-\omega_S\cdot S_z+\pi J\cdot 2I_zS_z$$

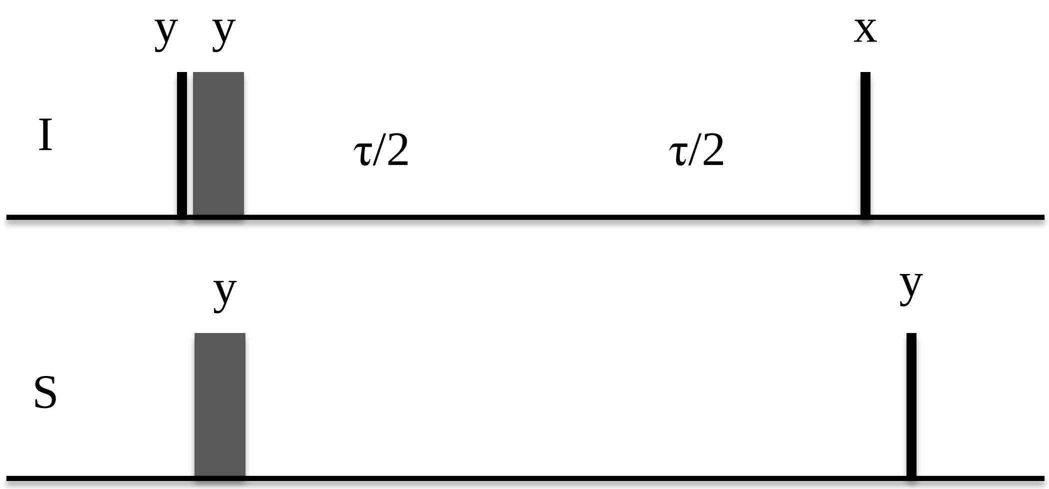
$$R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot \left\{R_{-180\cdot Iy\cdot -180\cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy}\right\} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$

$$= R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot exp\left\{i(-\omega_I \cdot I_z - \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_zS_z)\frac{\tau}{2}\right\}$$

$$\cdot exp\left\{i(+\omega_I \cdot I_z + \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_zS_z)\frac{\tau}{2}\right\}$$

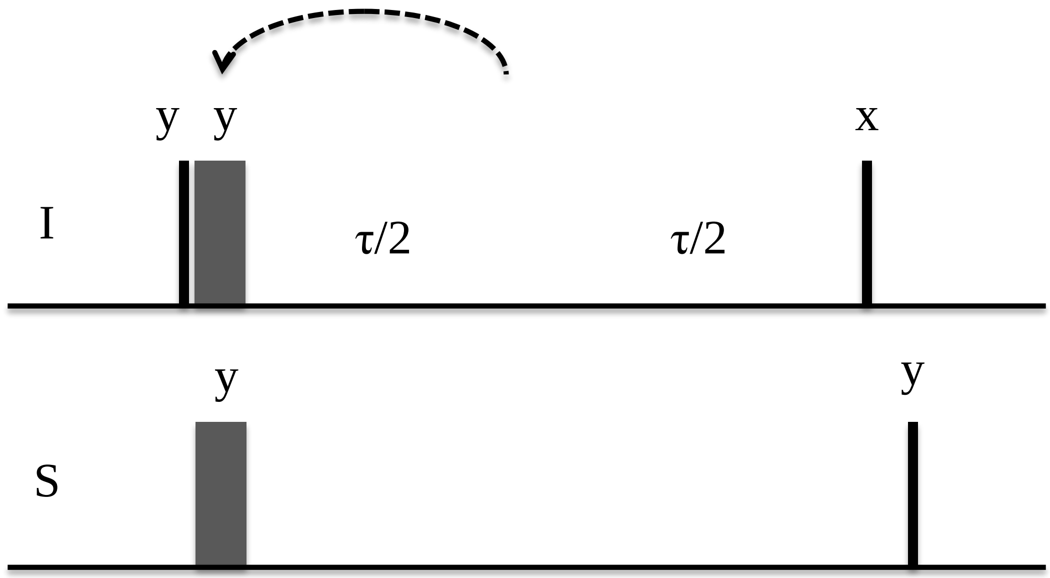
$$= R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot exp\{i(\pi J \cdot 2I_zS_z)\tau\}$$

磁化ベクトルではなく、ハミルトニアンが回転させられた

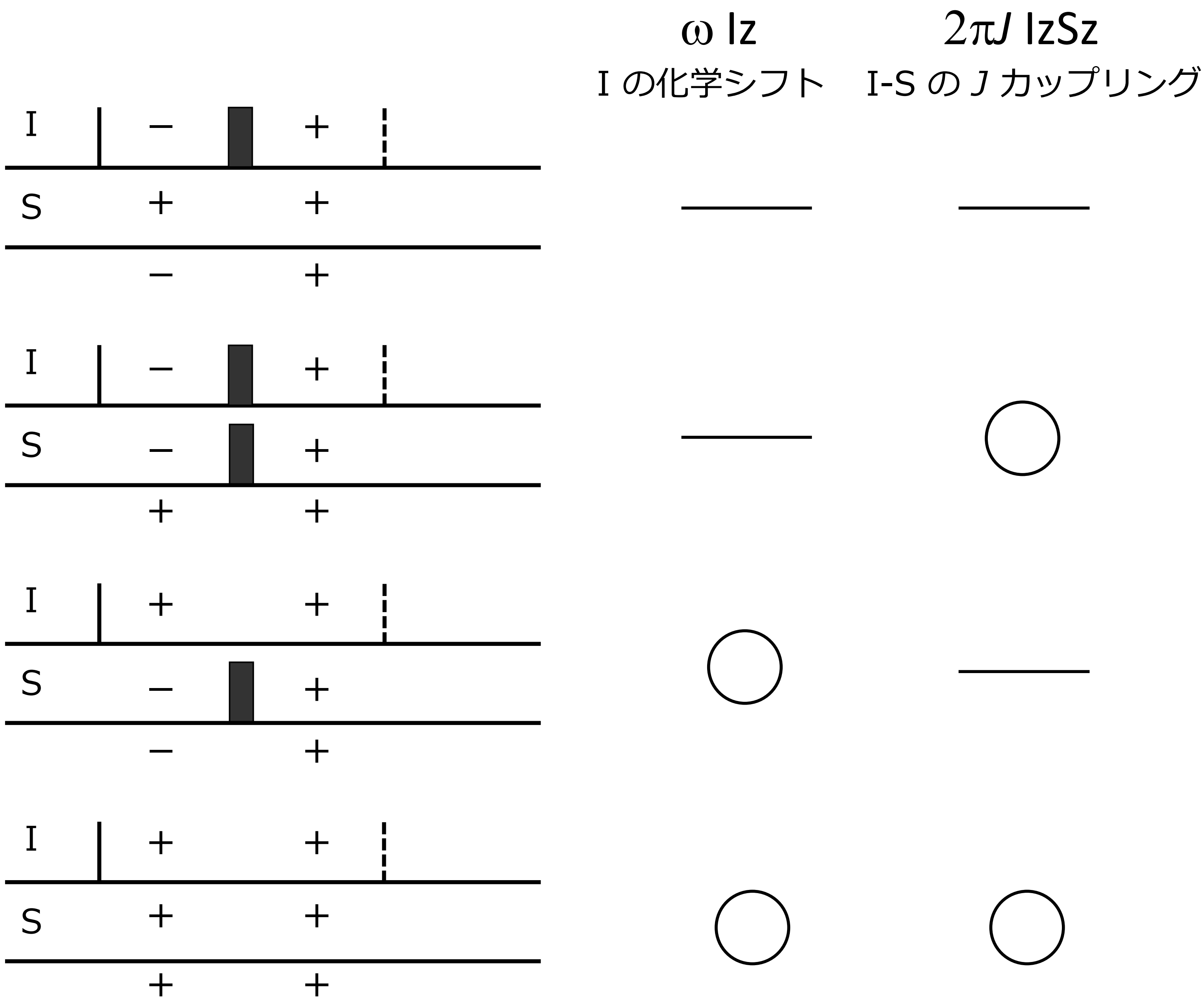


$$exp\left\{i(-\omega_I \cdot I_z - \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_zS_z)\frac{\tau}{2}\right\}$$

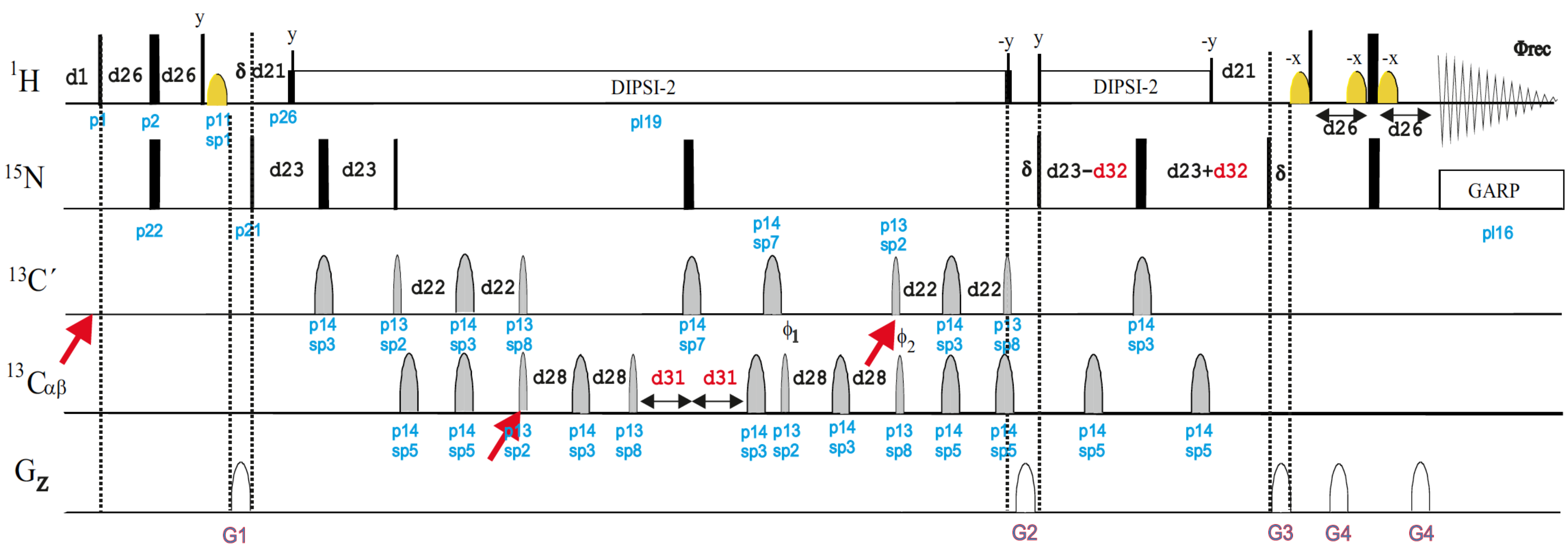
$$exp\left\{i(+\omega_I \cdot I_z + \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2I_zS_z)\frac{\tau}{2}\right\}$$



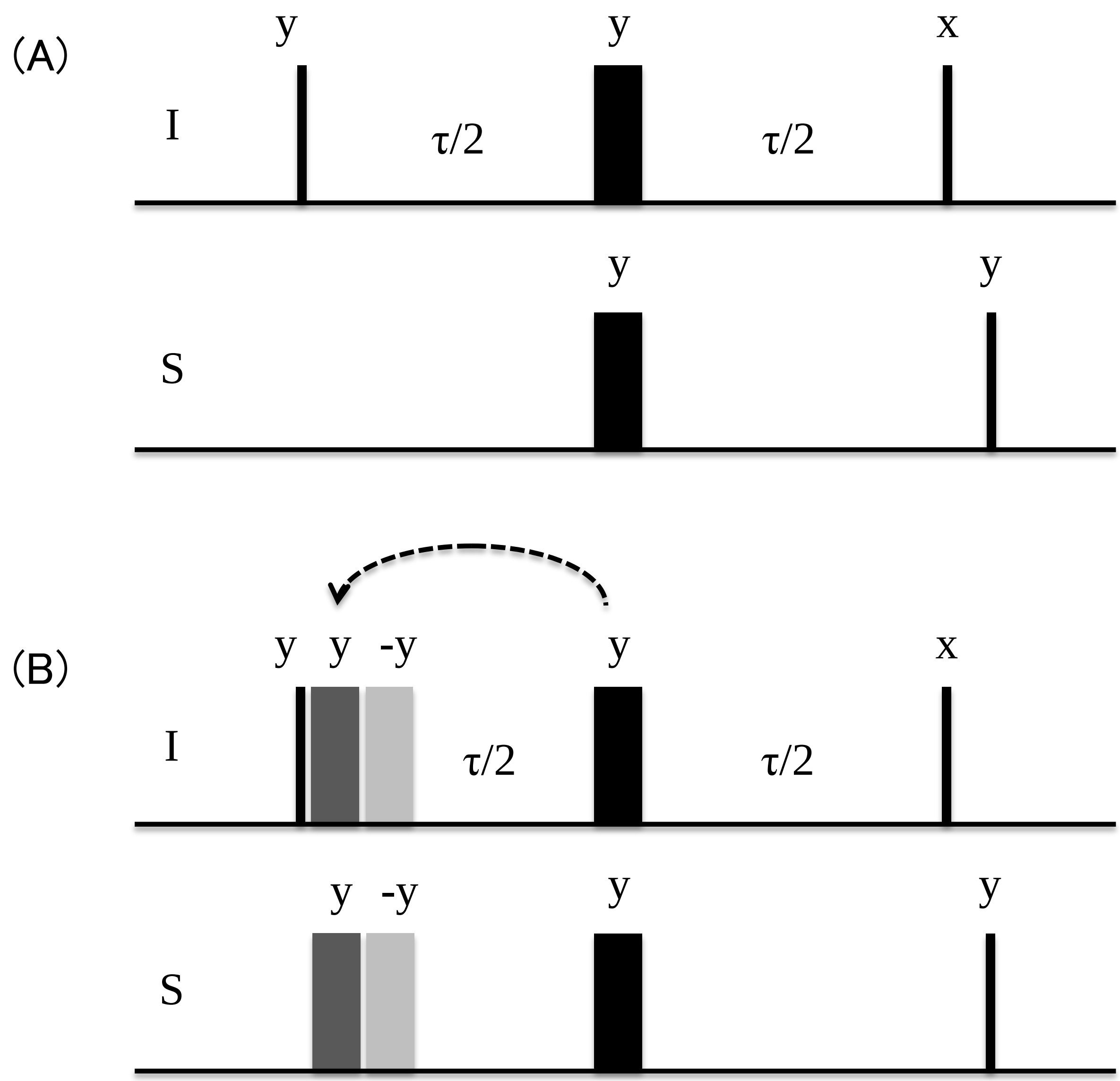
$$-I_x \rightarrow -I_x \cos(\pi J \tau) - 2 I_y S_z \sin(\pi J \tau)$$


ω Iz
I の化学シフト
2πJ IzSz
I-S の J カップリング
I
S
−
+

rd_hncocacb_32



BrukerBioSpin 社のカタログより



（図1）