第 30 回 高分子学会 NMR 講座

溶液 NMR パルスシーケンスの実装と応用

2018 年 10 月 25 日
13:00 ～ 14:30
かながわ労働プラザ 4F 第 3 会議室

（横浜市立大学）池上貴久

溶液 *NMR* では
直積演算子（*product operator*）
で始まり ……

$$Ix \rightarrow Ix\,cos(\omega t) + Iy\,sin(\omega t)$$

$$Ix \rightarrow Ix\,cos(\pi Jt) + 2IySz\,sin(\pi Jt)$$

溶液 NMR では
直積演算子（product operator）
で始まり ……

$$Ix \rightarrow Ix\cos(\omega t) + Iy\sin(\omega t)$$

$$Ix \rightarrow Ix\cos(\pi Jt) + 2IySz\sin(\pi Jt)$$

さらに分からなくなる。。。

以降ではスピン量子数を ½ とします

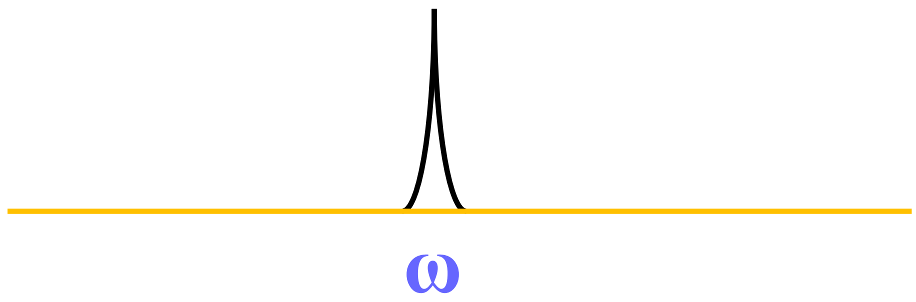
化学シフトの展開

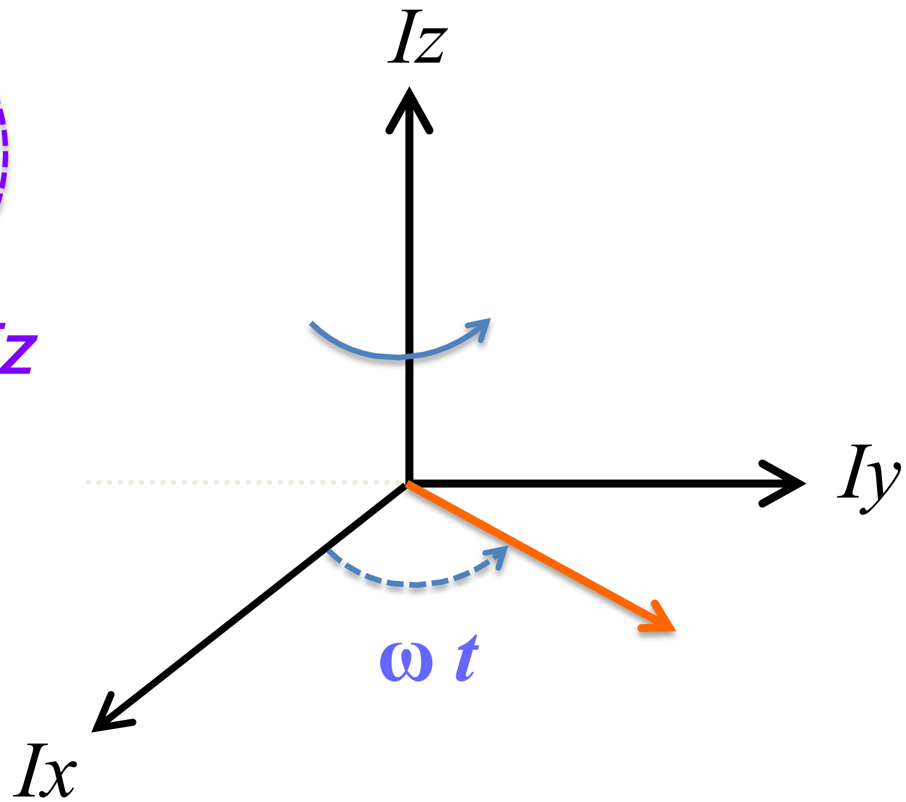
$$Ix \rightarrow Ix\cos(\omega t) + Iy\sin(\omega t)$$

0 度　　　　90 度

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

回転軸：*Iz*





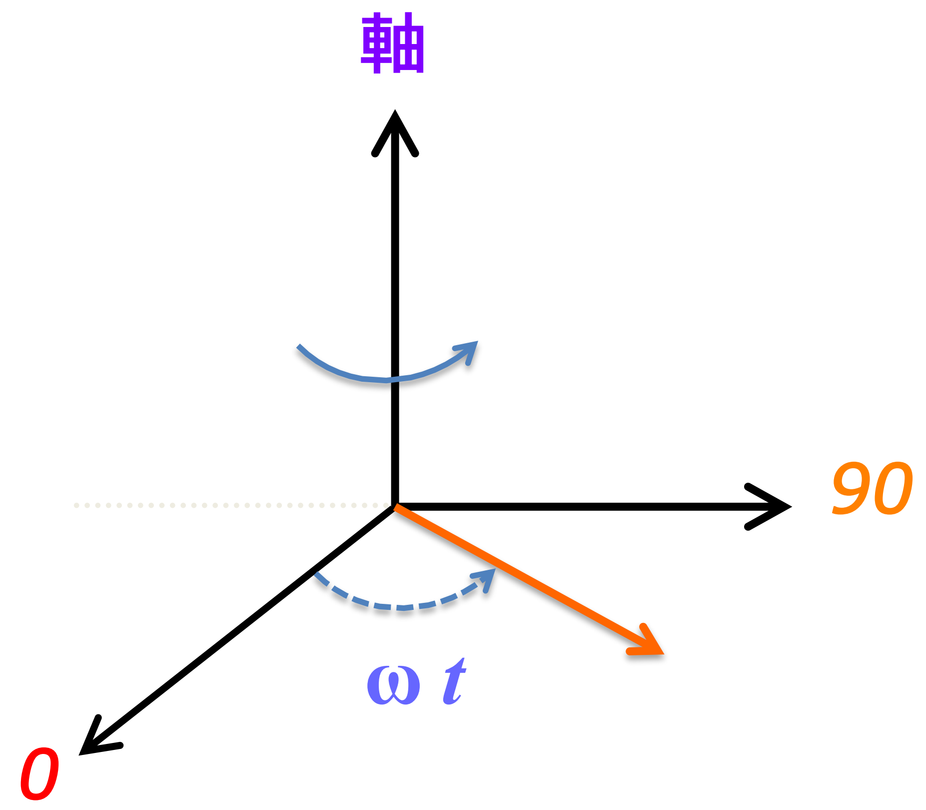
展開の基本

$$Ia \rightarrow Ia\,cos(\omega t) + Ib\,sin(\omega t)$$

0 度　　　　90 度

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

軸



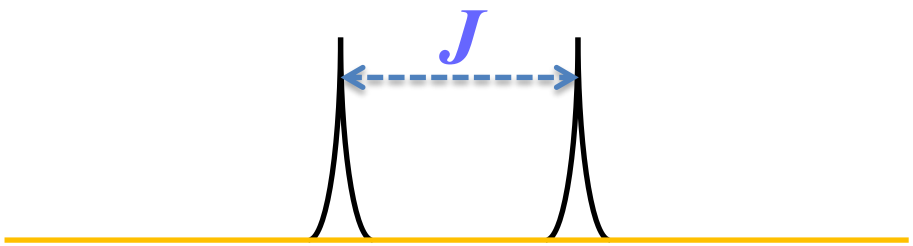
J カップリングの展開

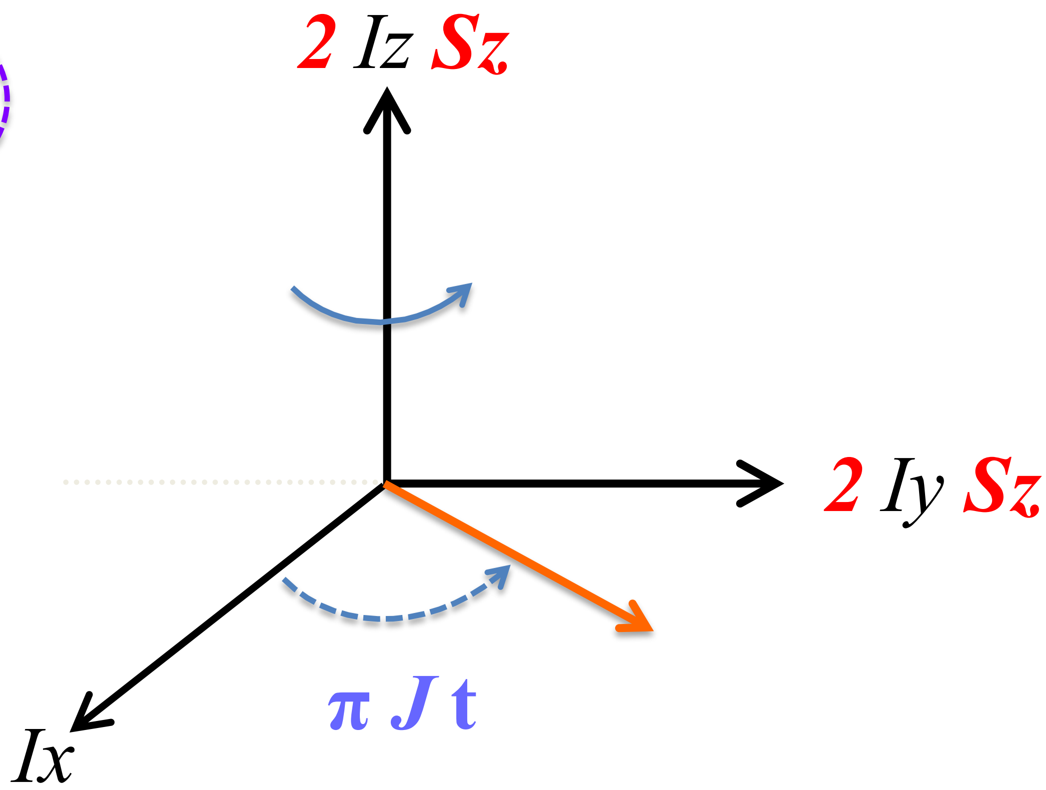
$$Ix \rightarrow Ix\,cos(\pi Jt) + 2IySz\,sin(\pi Jt)$$

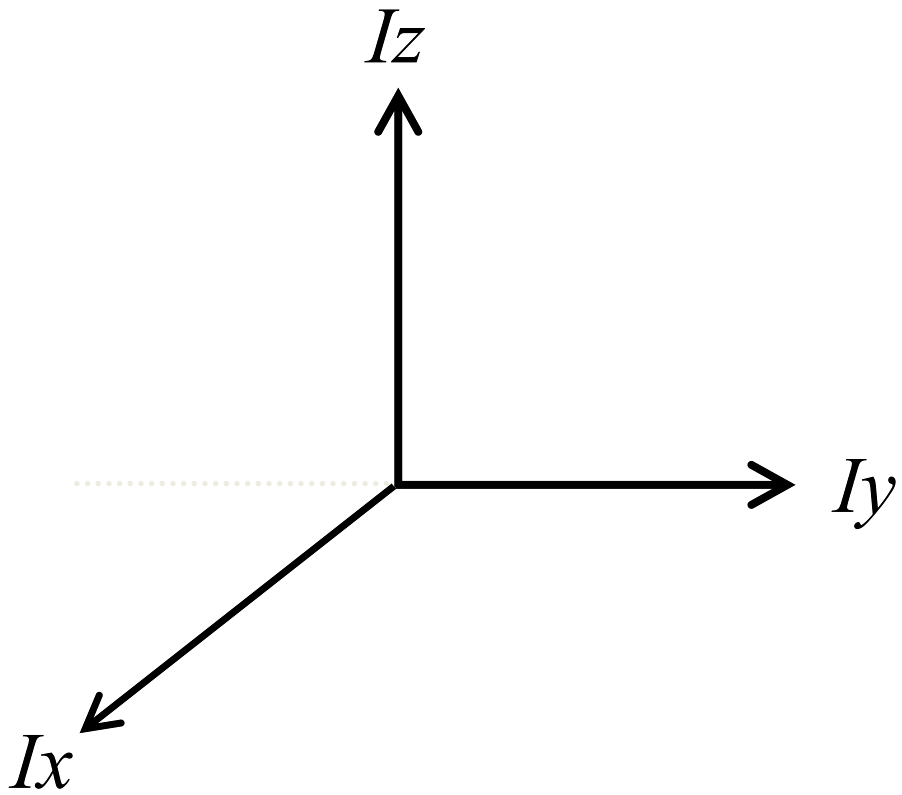
0 度　　　　90 度

$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2IzSz$$

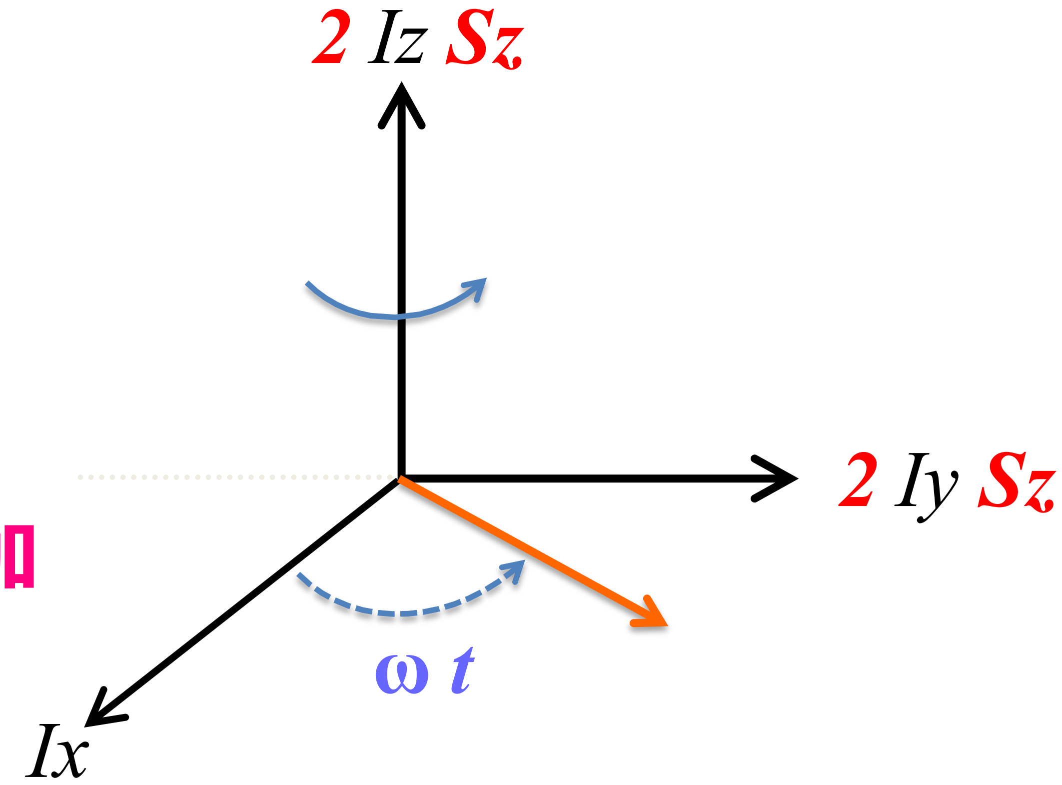
回転軸：(2 *Iz Sz*)







軸, 0, 90 を問わず
２本の軸に同じ 2S$_{\bigcirc}$を付加



J カップリングの「２」「π」とは？

$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2IzSz$$ 回転軸：(2 *Iz Sz*)

rad/s	Hz = s^{-1}
πJ	$J/2$

$$Ix \rightarrow Ix\,cos(\pi Jt) + 2IySz\,sin(\pi Jt)$$ （rad/s）

$$Ix \rightarrow Ix\,cos\left(\frac{J}{2}t\right) + 2IySz\,sin\left(\frac{J}{2}t\right)$$ （Hz）

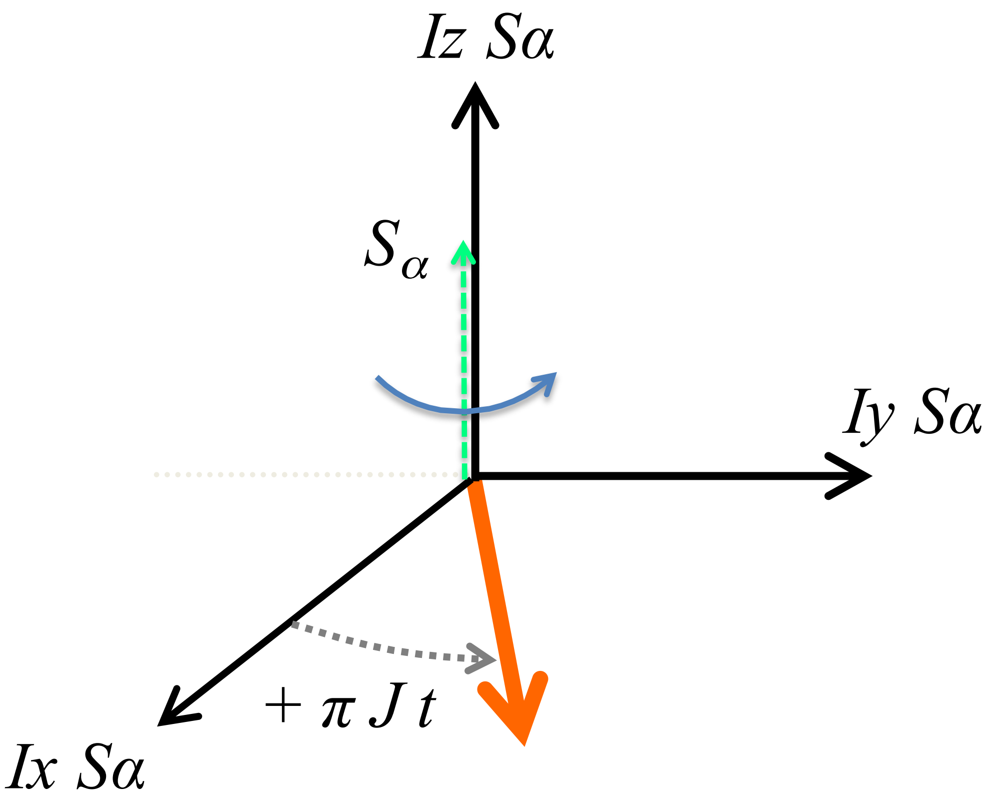
$$Ix \rightarrow Ix\,cos(\pi Jt) + 2IySz\,sin(\pi Jt)$$

$$\cos(\pi Jt)\underbrace{\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}}_{Ix} * \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}_{E} + 2\sin(\pi Jt)\underbrace{\begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{bmatrix}}_{Iy} * \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}}_{Sz}$$

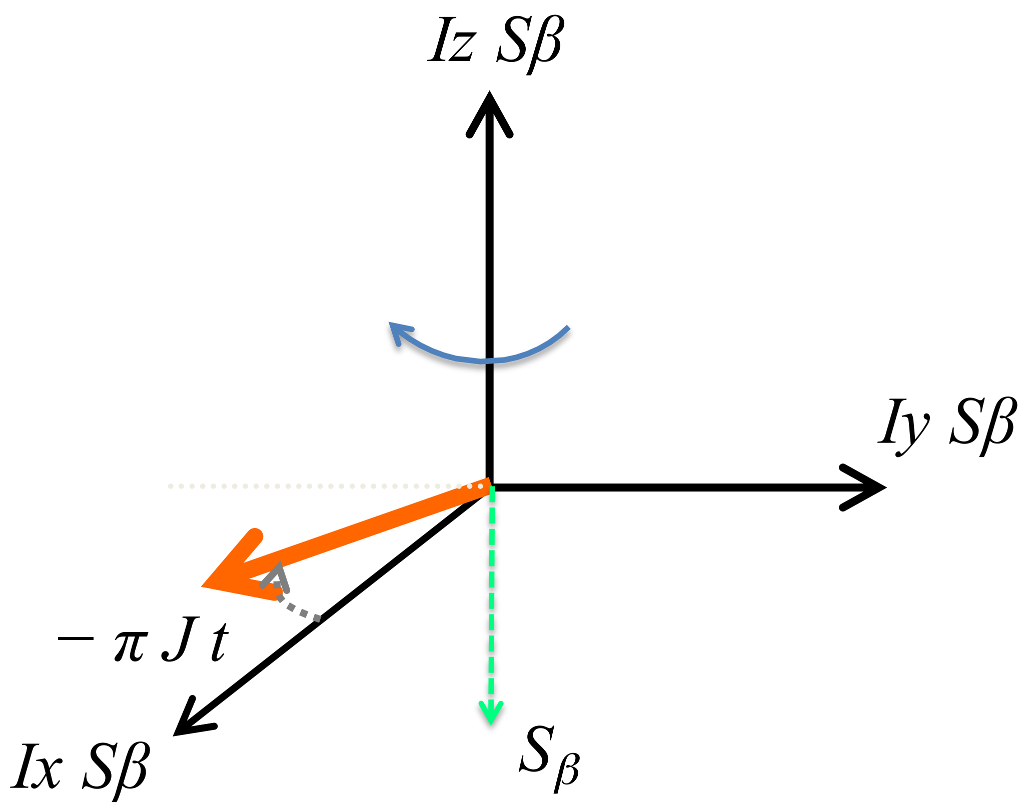
$$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \frac{\cos(\pi Jt)}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{\sin(\pi Jt)}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & exp(-i\pi Jt) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & exp(i\pi Jt) \\ exp(i\pi Jt) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & exp(-i\pi Jt) & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

回転軸：(*Iz Sα*)



回転軸：(*Iz Sβ*)



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

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

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

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

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

$S\alpha + S\beta = E = 1$
$S\alpha - S\beta = 2Sz$

$$S\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S\beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

同位相　　逆位相

TOCSY, strong-coupling など

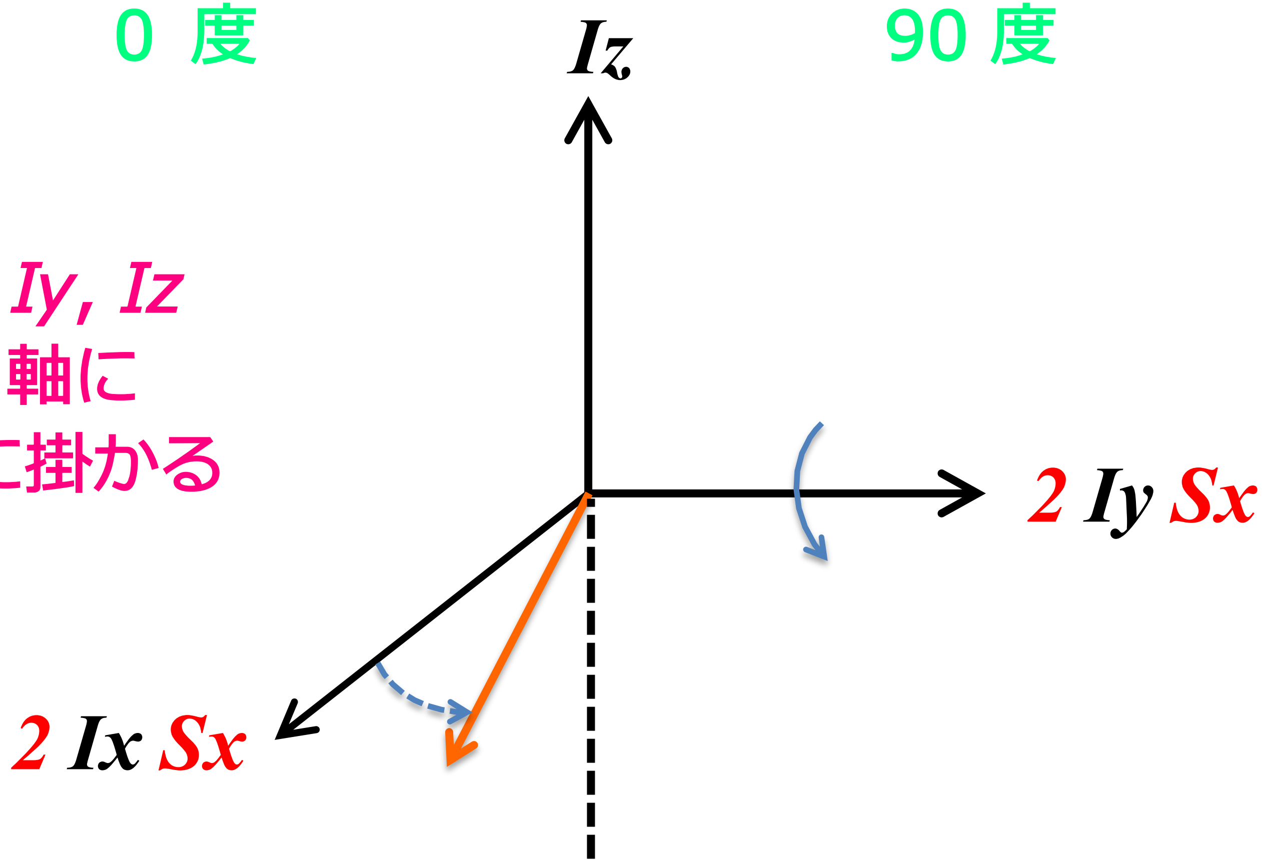
$$\mathcal{H} = \pi J \cdot 2I_yS_x$$

回転軸：(2 *Iy Sx*)

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

0 度　　90 度

直交する *Ix*, *Iy*, *Iz*
軸のうち、２軸に
2S○ が共通に掛かる



溶液 *NMR*

異種核２スピン系

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

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

$$\mathcal{H} = \omega_I \cdot I_z + \omega_S \cdot S_z + \pi J \cdot 2\left(\boxed{I_x S_x + I_y S_y} + I_z S_z\right)$$

化学シフトとは独立に回転させることができない
Strong coupling → 座標を傾けて有効磁場を作る

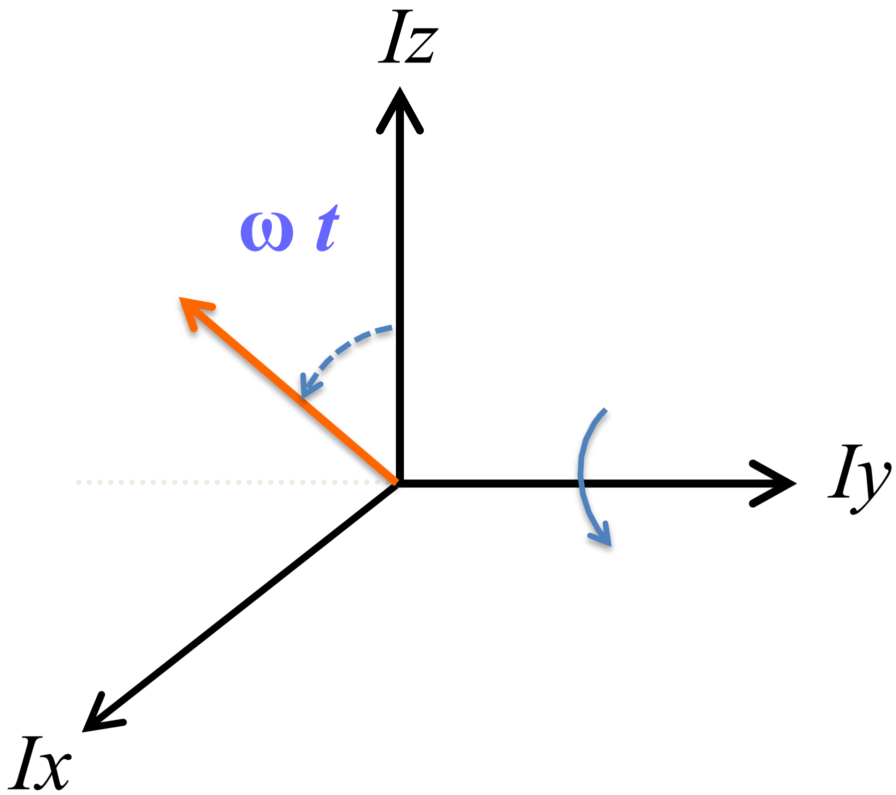
パルスによる展開

$$Iz \rightarrow Iz\,cos(\omega t) + Ix\,sin(\omega t)$$

0 度　　　　90 度

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

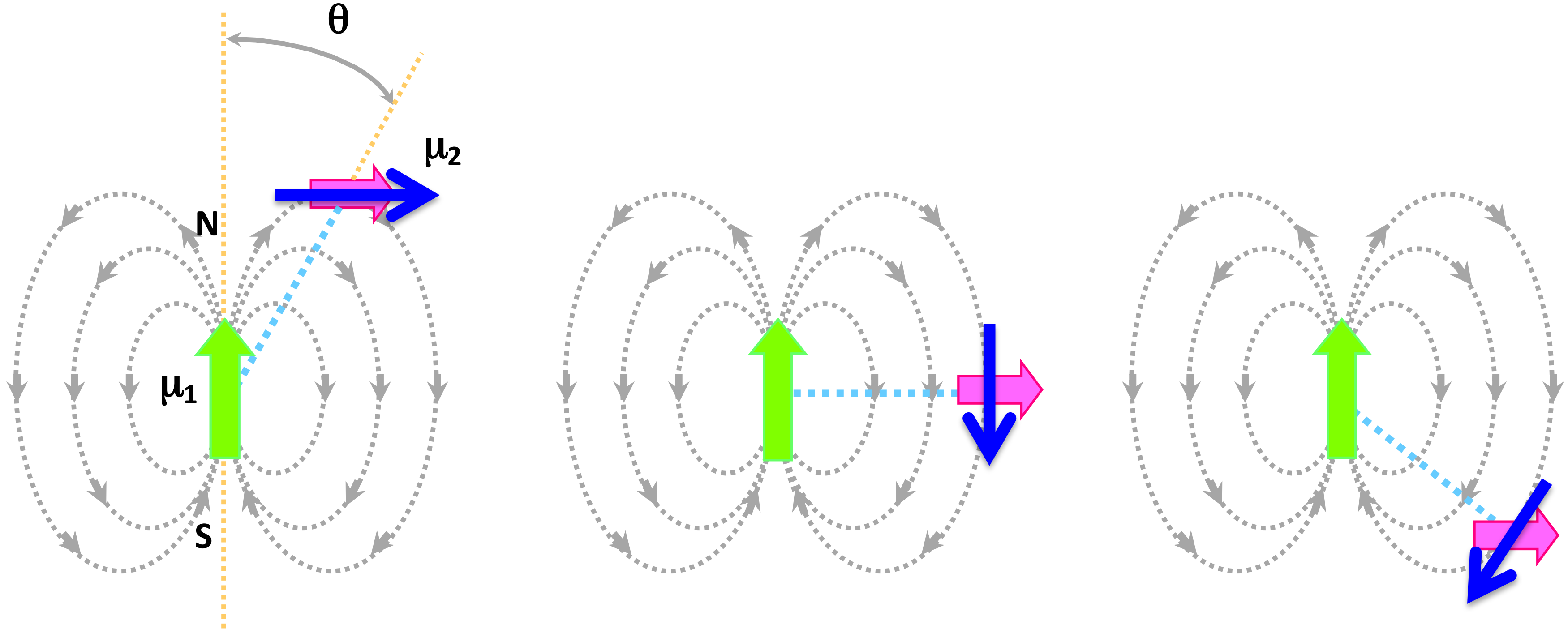
回転軸は *Iy*



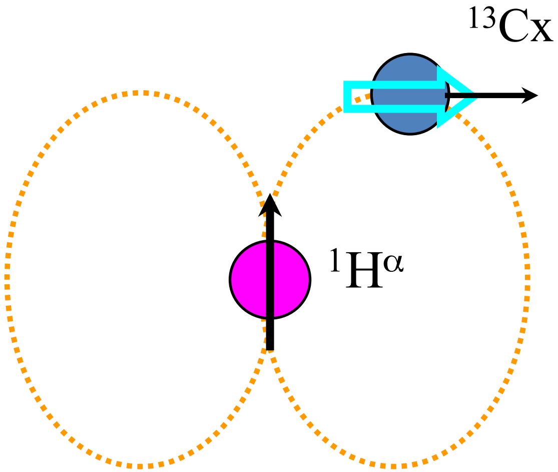
核スピン μ_1 により生じた双極子磁場 により
核スピン μ_2 が影響を受ける。

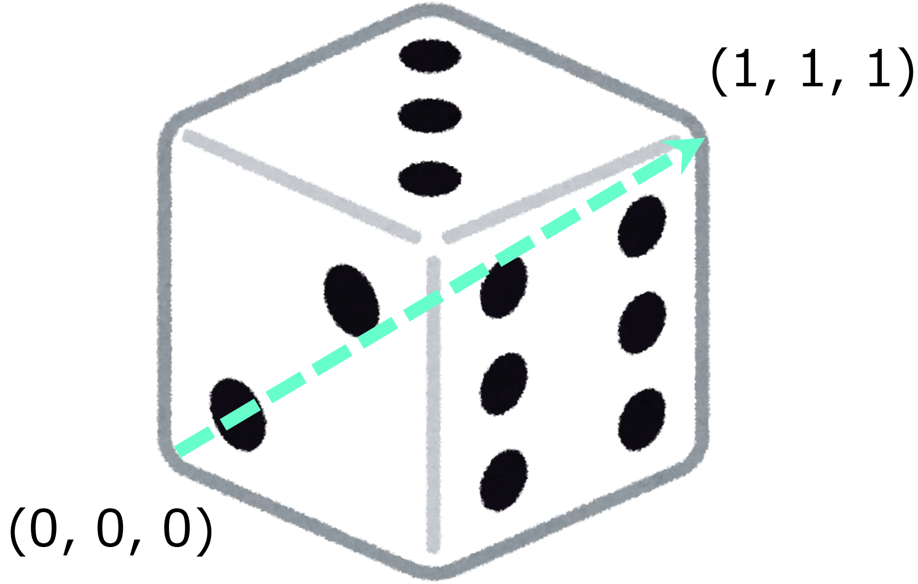
核スピンの共鳴位置に
影響を与える双極子磁場

$$\propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$



分子の回転により双極子（局所）磁場の向きと大きさが変化する
を全て足すと０になる。

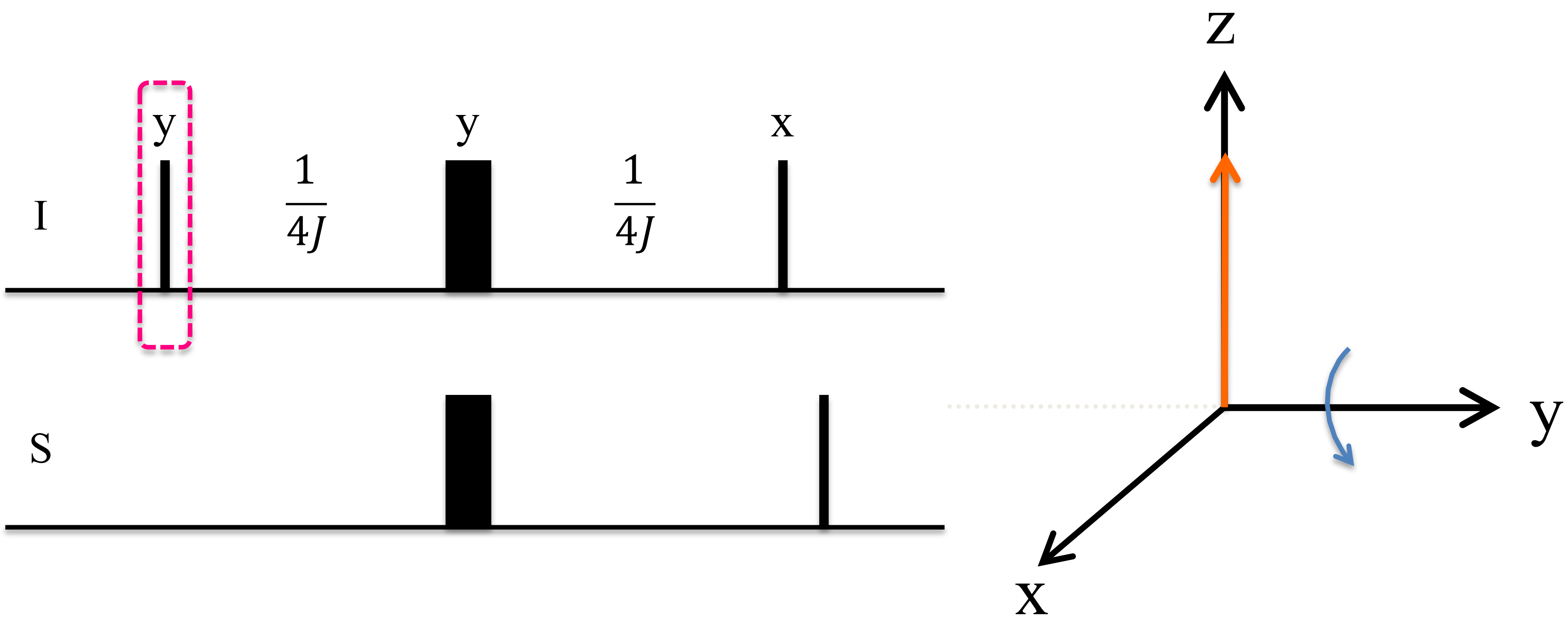




$$3\cos^2(54.7356) - 1 = 0$$

***magic*-角に沿って回すと、*x, y, z* 軸を平等に回したのに似た効果が得られる**

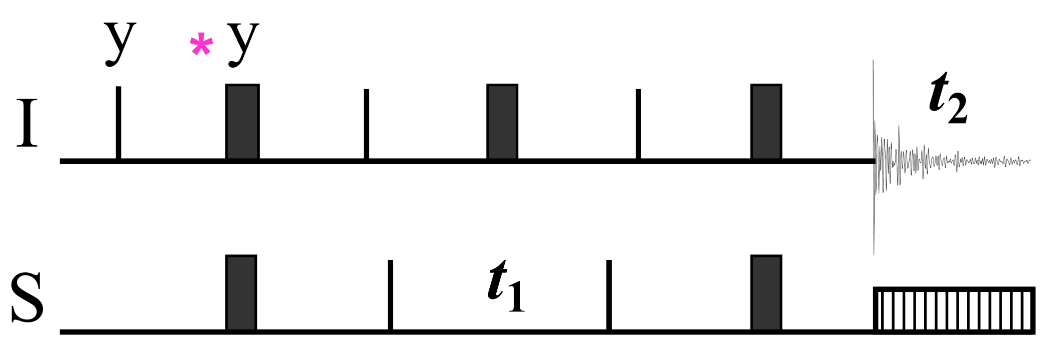
INEPT (*Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*)



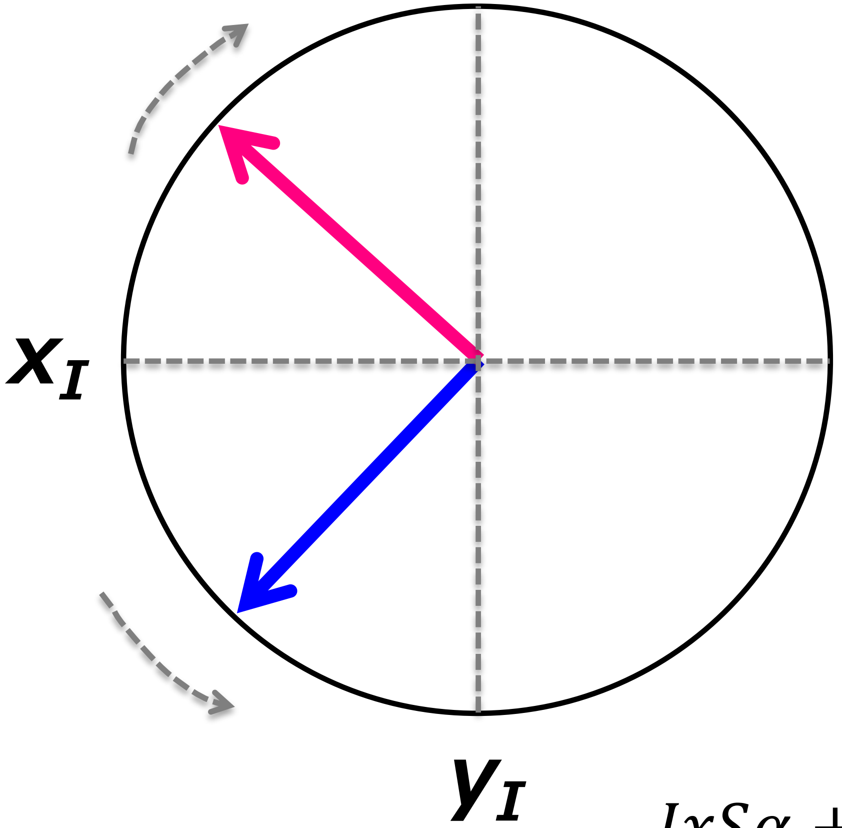
$$Iz \rightarrow Iz\,cos(\omega t) + Ix\,sin(\omega t) \rightarrow Ix$$

$\omega t = 90°$
(t=p1)

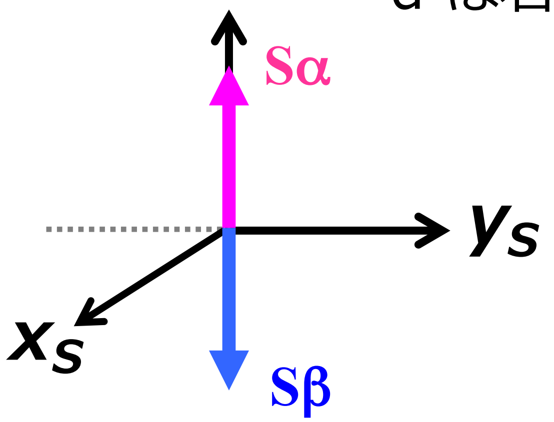
J-カップリングによる展開（前半の 1/(4J)）



化学シフトによる展開
は無しとする。



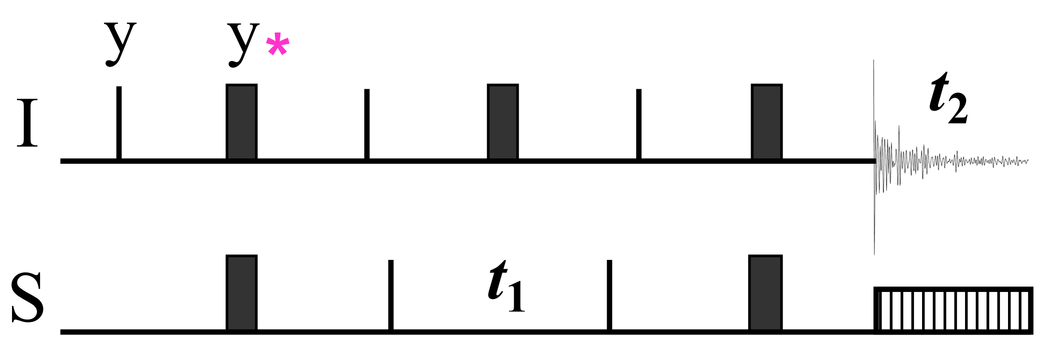
α は右回り軸

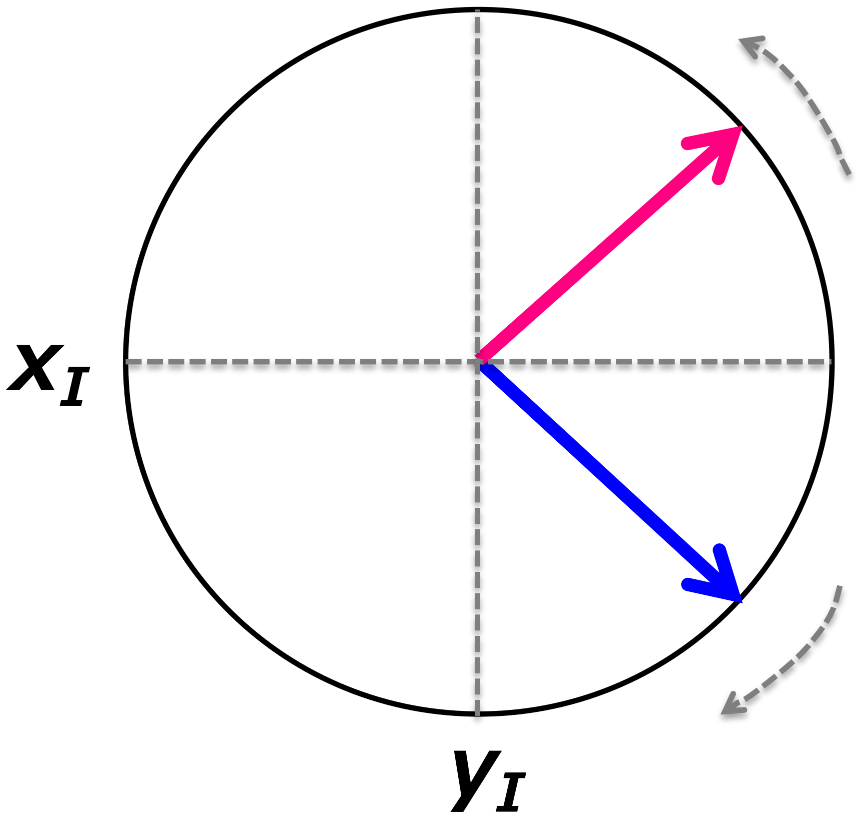


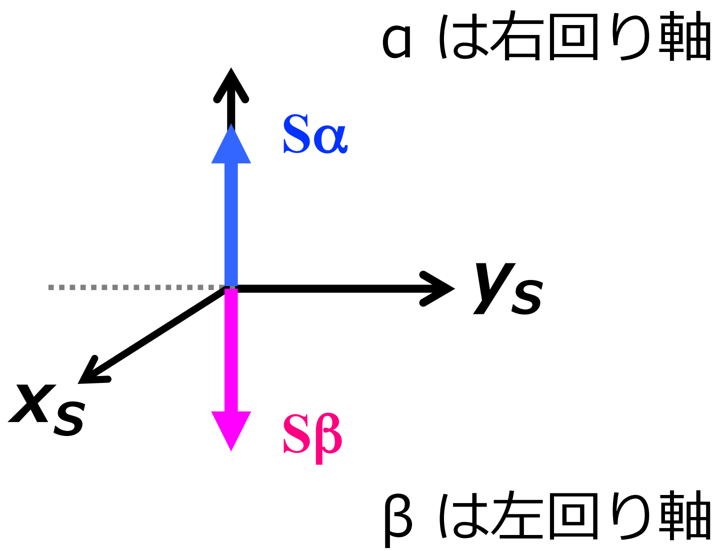
β は左回り軸

$$IxS\alpha + IxS\beta = Ix\ (S\alpha + S\beta) = Ix$$

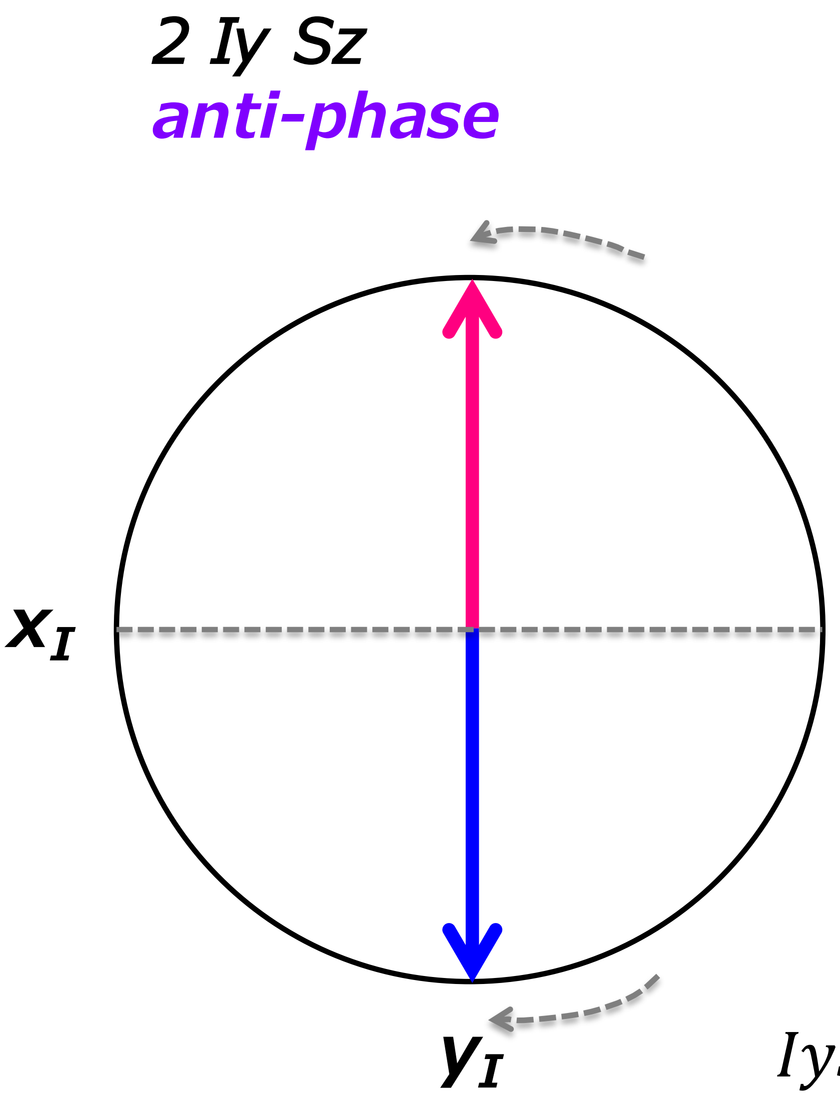
I と S の同時反転

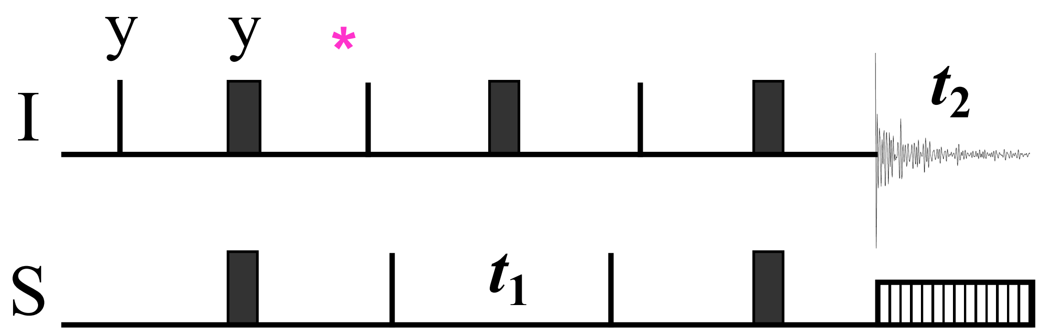


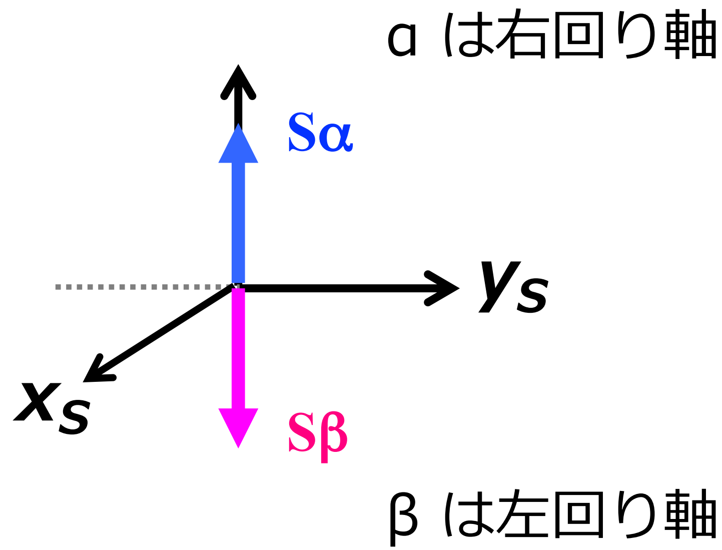




J-カップリングによるさらなる展開（後半の 1/(4J)）





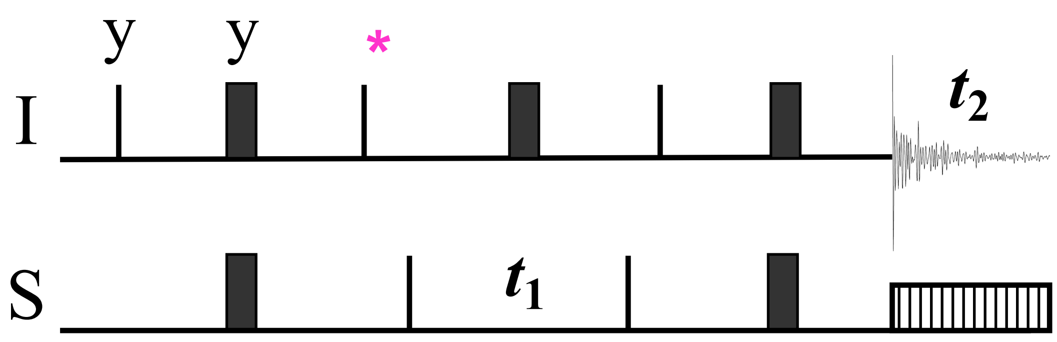


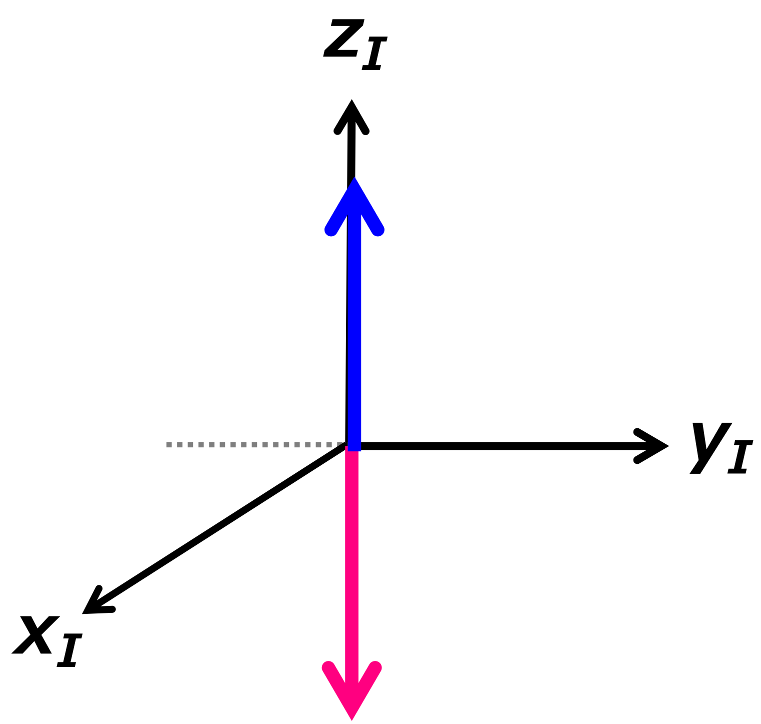
$$IyS\alpha - IyS\beta = Iy\ (S\alpha - S\beta) = 2IySz$$

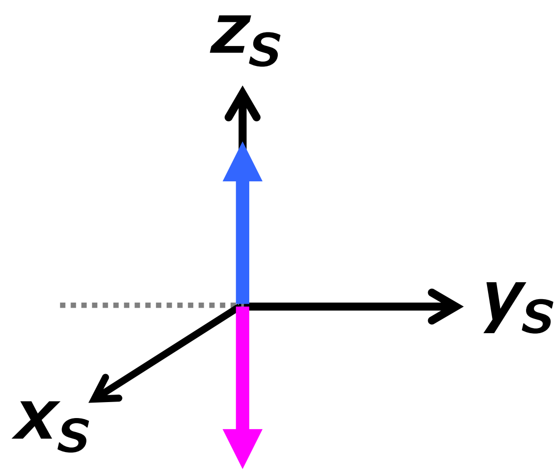
磁化移動のど真ん中

$2\,Iz\,Sz$

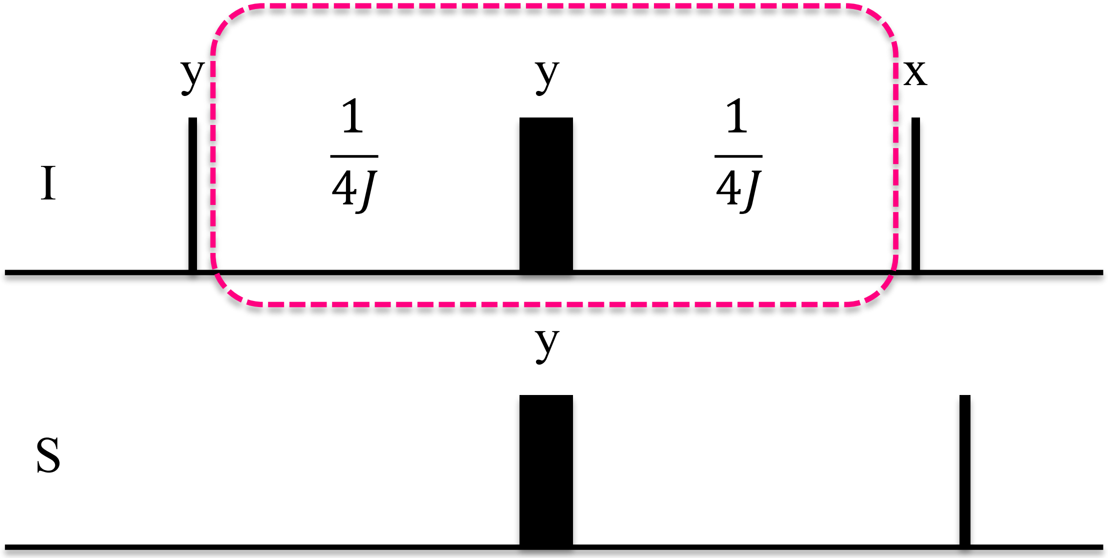
two-spin order







I の二重線のうち一方 ↑ だけを反転させたのに等しい

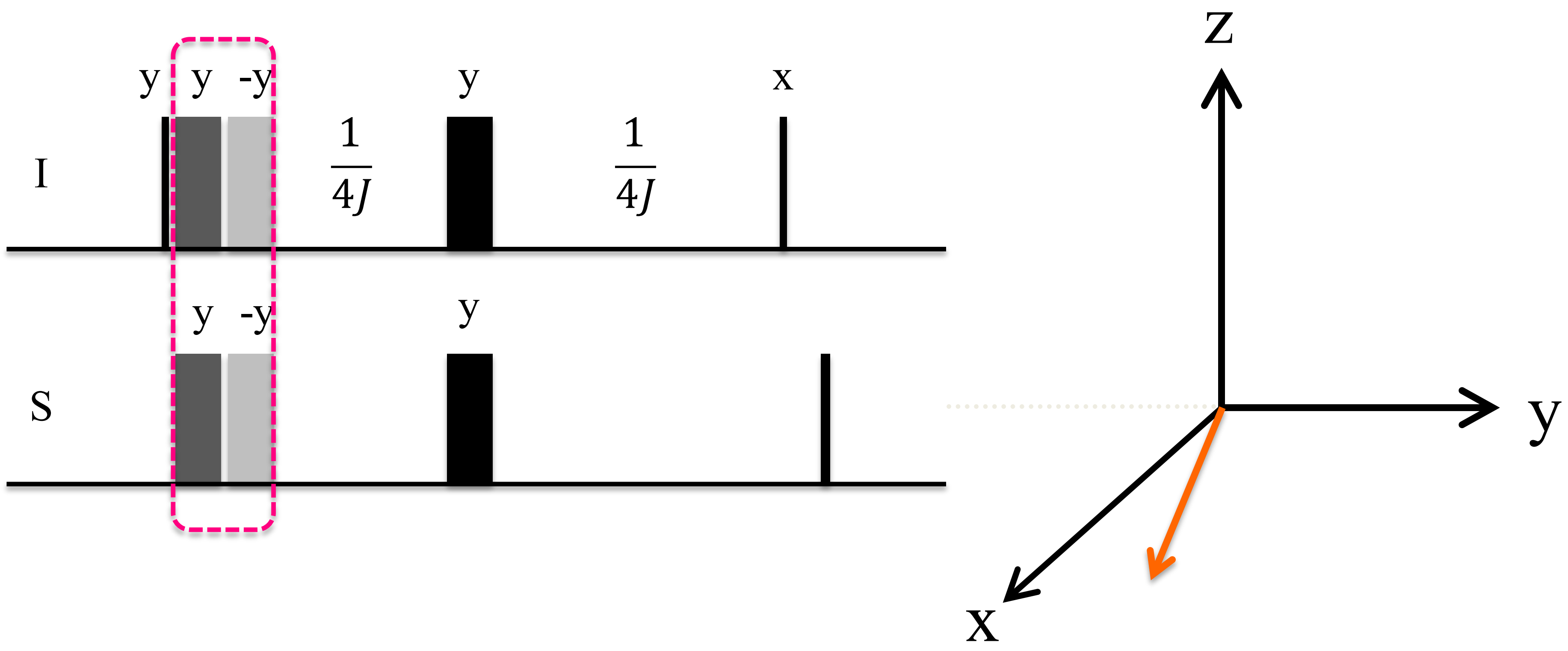


$$U(\tau) = exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180 \cdot Iy \cdot 180 \cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$

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

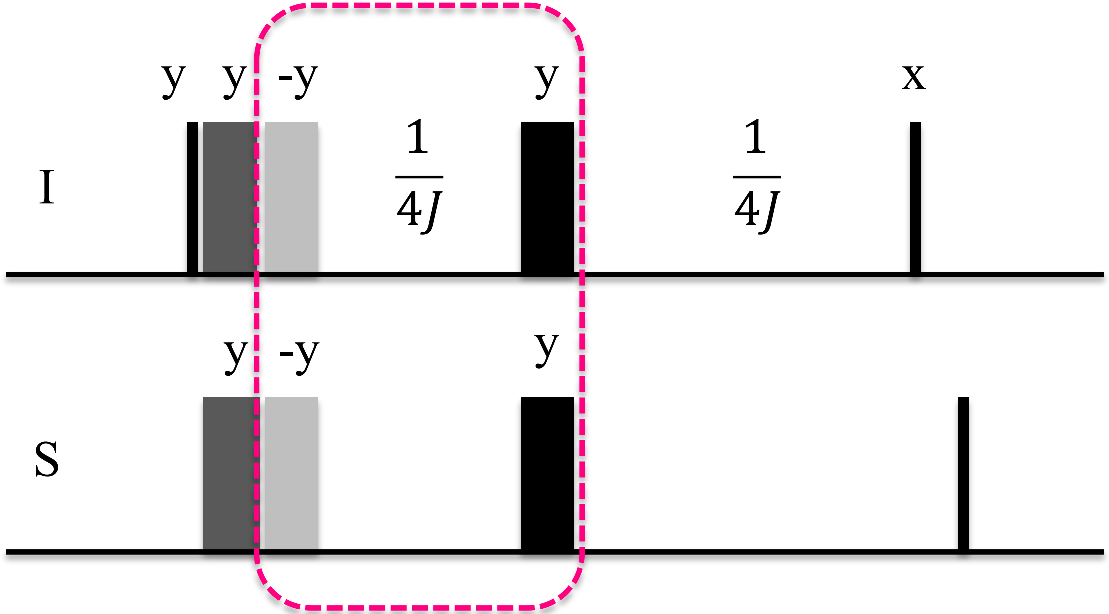
幸い I と S は異種核どうしなので、別々に計算できる。

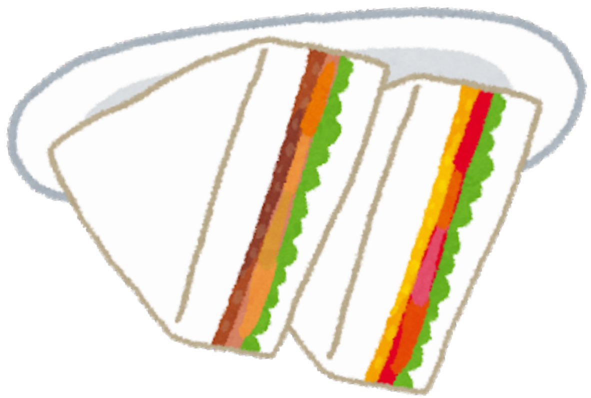
π_y と π_{-y} を並べて付け加えても何も影響は無いはず



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

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

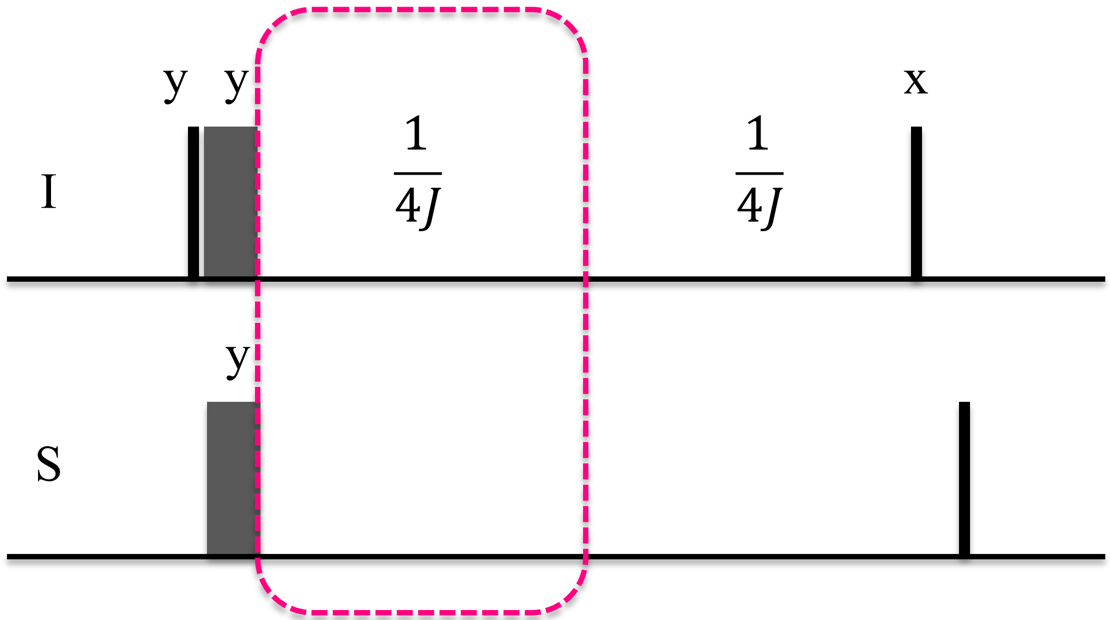




$$U(\tau) = exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right) \cdot R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy} \cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)$$

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

$\pi_{x/y}$ と $\pi_{-x/-y}$ で挟むと H の回転軸を反転できる



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

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

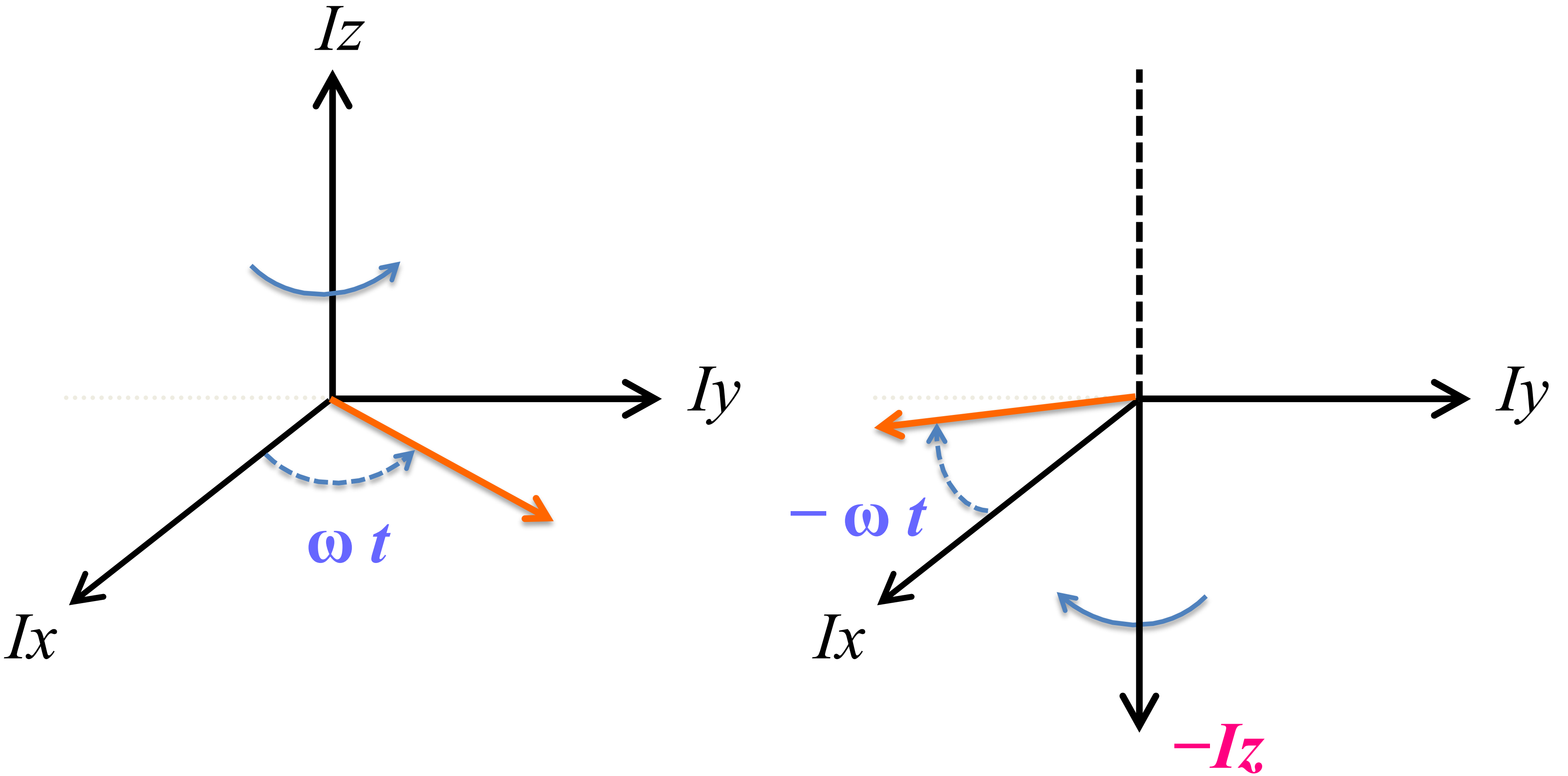
$$=\boxed{-\omega_I\cdot I_z-\omega_S\cdot S_z+\pi J\cdot 2I_zS_z}$$

***I* と *S* の化学シフトの軸 *Iz* と *Sz* をひっくり返した**

= *I* と *S* の化学シフトを逆向きに回した

$-Iz$ を軸に回転 = $-\omega$ で回転

$$\mathcal{H} = \omega \cdot Iz \qquad \mathcal{H} = -\omega \cdot Iz$$



$$R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy}\cdot \overbrace{\left\{R_{-180\cdot Iy\cdot -180\cdot Sy}\cdot exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)\cdot R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy}\right\}}^{\text{前半の}\ \frac{J}{4}}\cdot \overbrace{exp\left(i\mathcal{H}\frac{\tau}{2}\right)}^{\text{後半の}\ \frac{J}{4}}$$

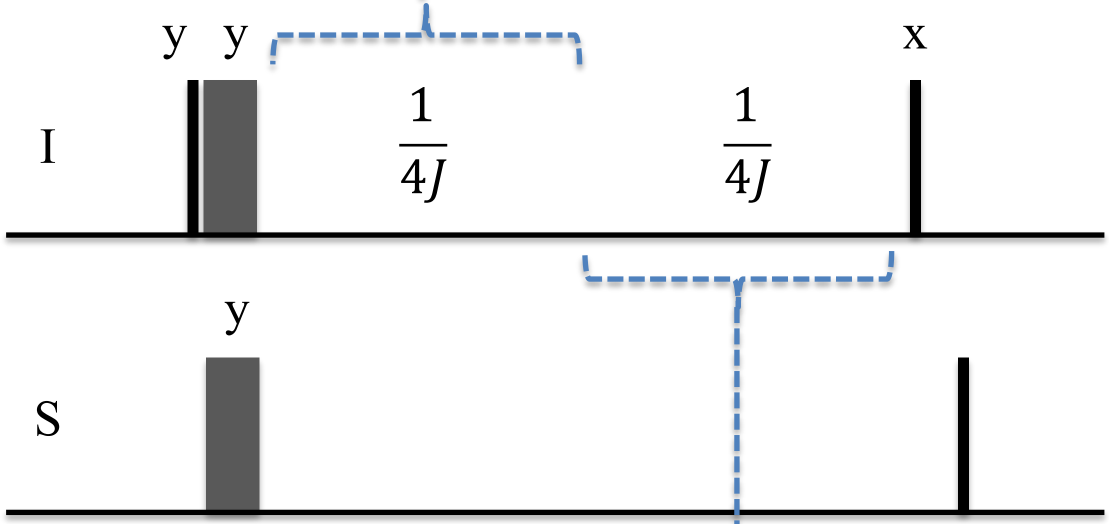
$$= R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy}\cdot exp\left\{i(-\omega_I\cdot I_z-\omega_S\cdot S_z+\pi J\cdot 2I_zS_z)\frac{\tau}{2}\right\}$$

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

$$=\underbrace{R_{180\cdot Iy\cdot 180\cdot Sy}}_{\text{気にしない}}\cdot exp\{i(\pi J\cdot 2I_zS_z)\tau\}$$

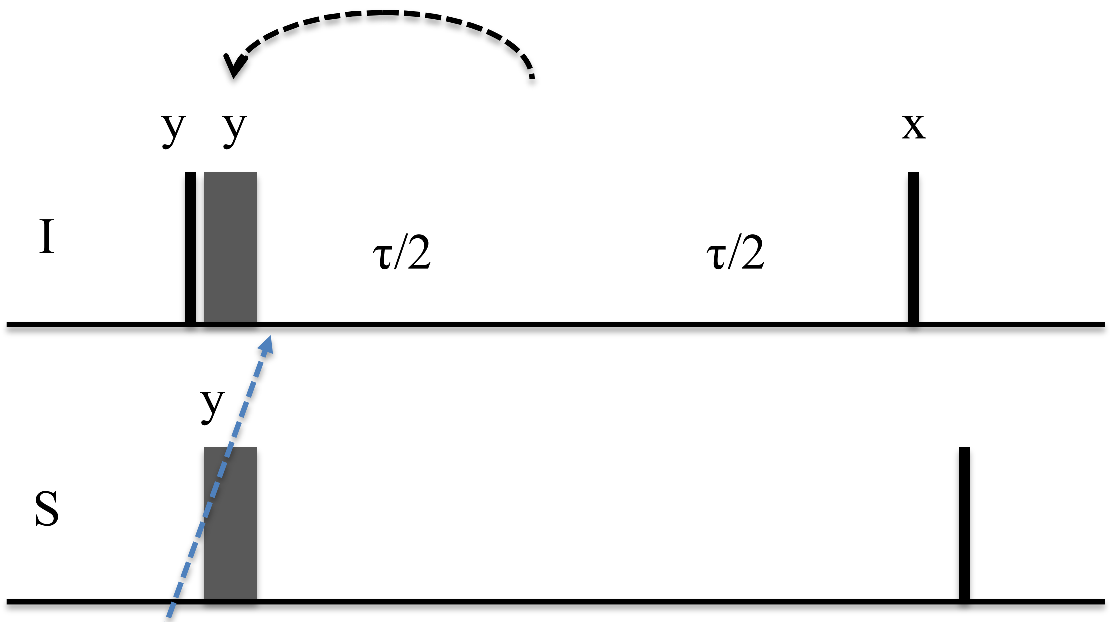
磁化ベクトルではなく、ハミルトニアンが回転させられた

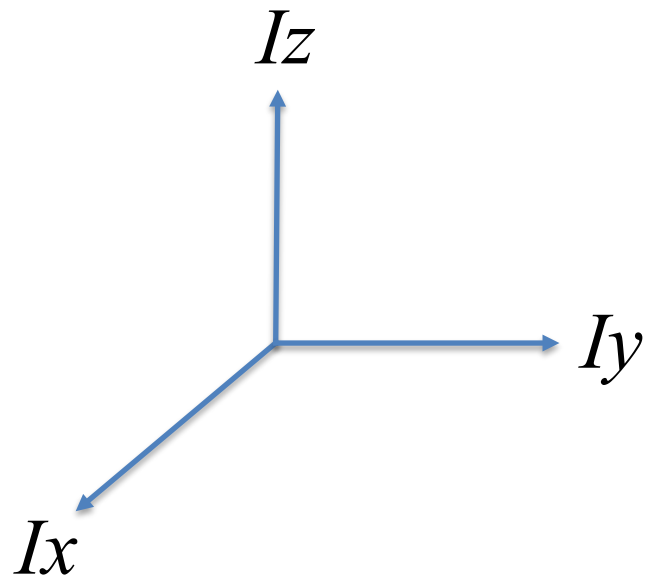
$$exp\left\{i(-\omega_I\cdot I_z-\omega_S\cdot S_z+\pi J\cdot 2I_zS_z)\frac{\tau}{2}\right\}$$



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

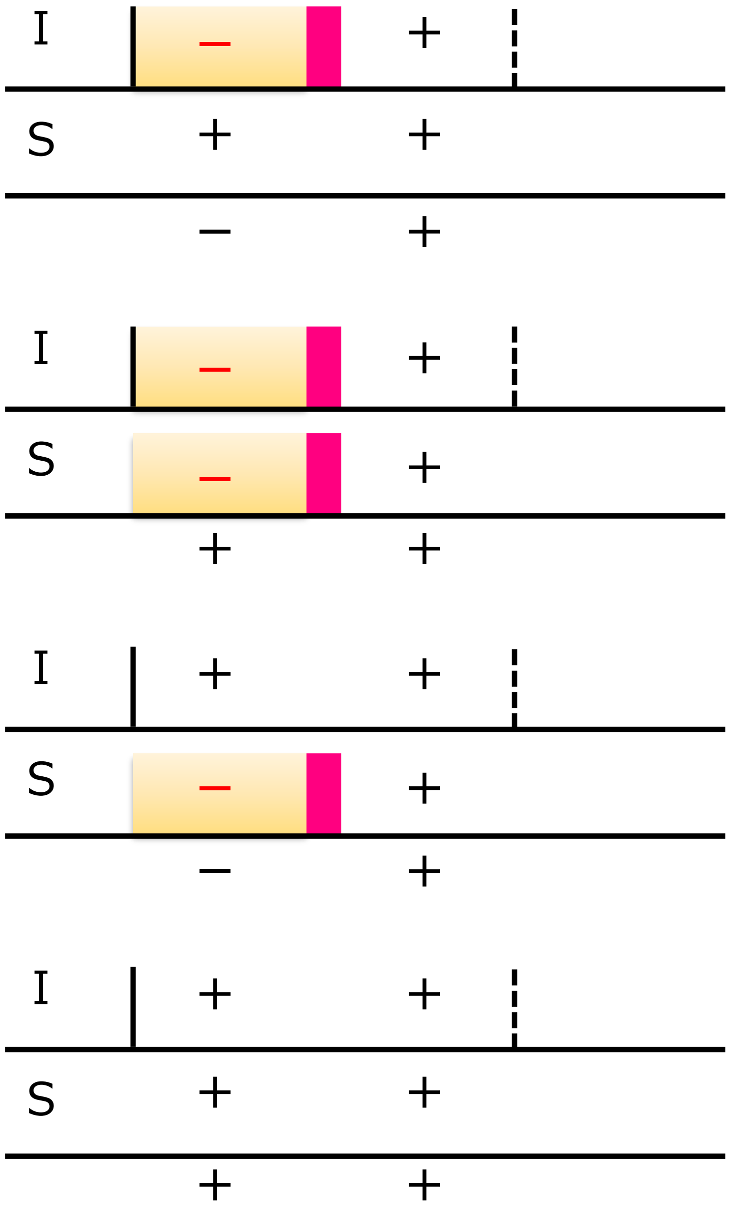
π パルスを左にずらしたら回転軸が逆になると考えても同じ





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

スタートの磁化ベクトルは、厳密には $-Ix$ になる

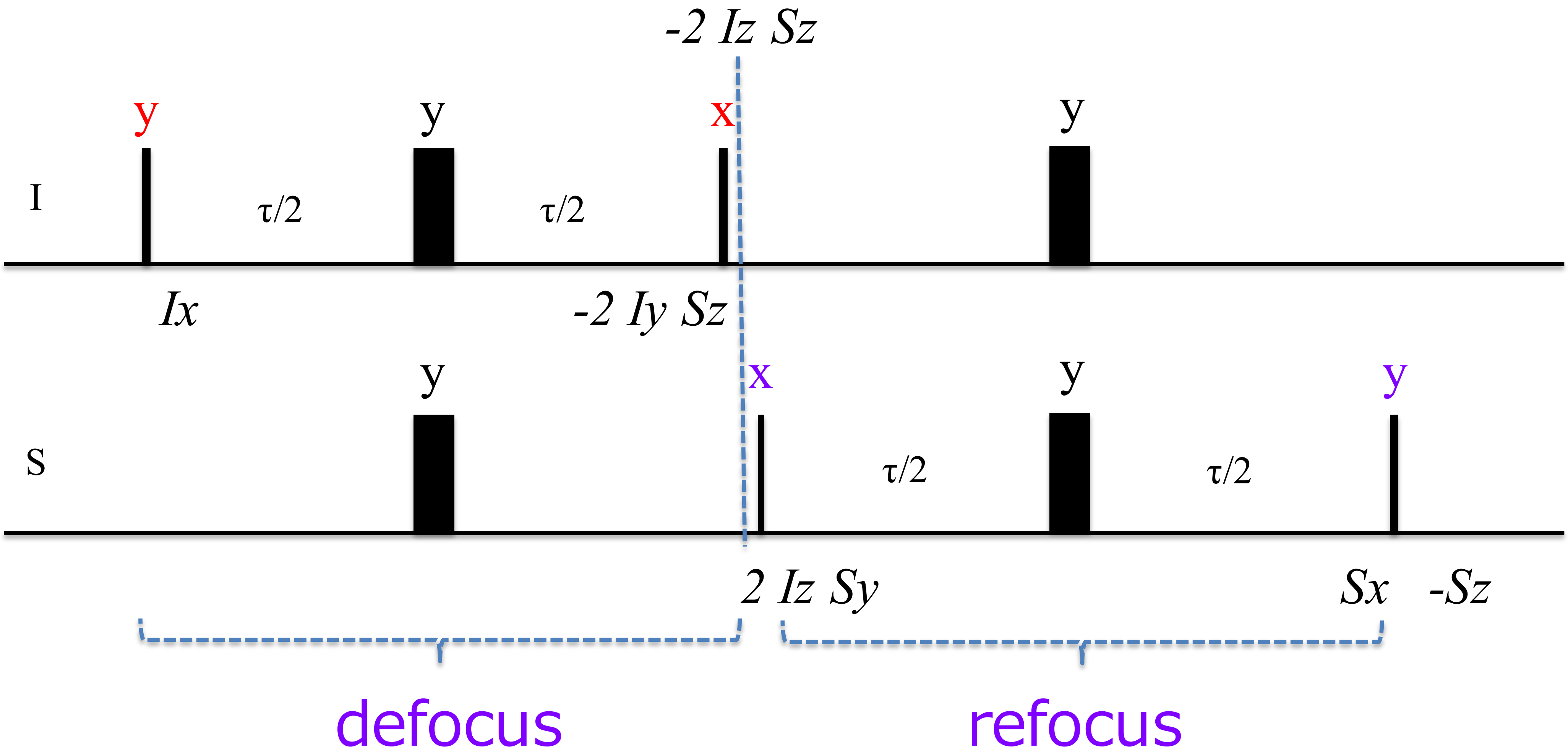


ω *Iz* ***I* の化学シフト**	2π *J Iz Sz* ***I-S* の *J* カップリング**
—	—
—	○
○	—
○	○

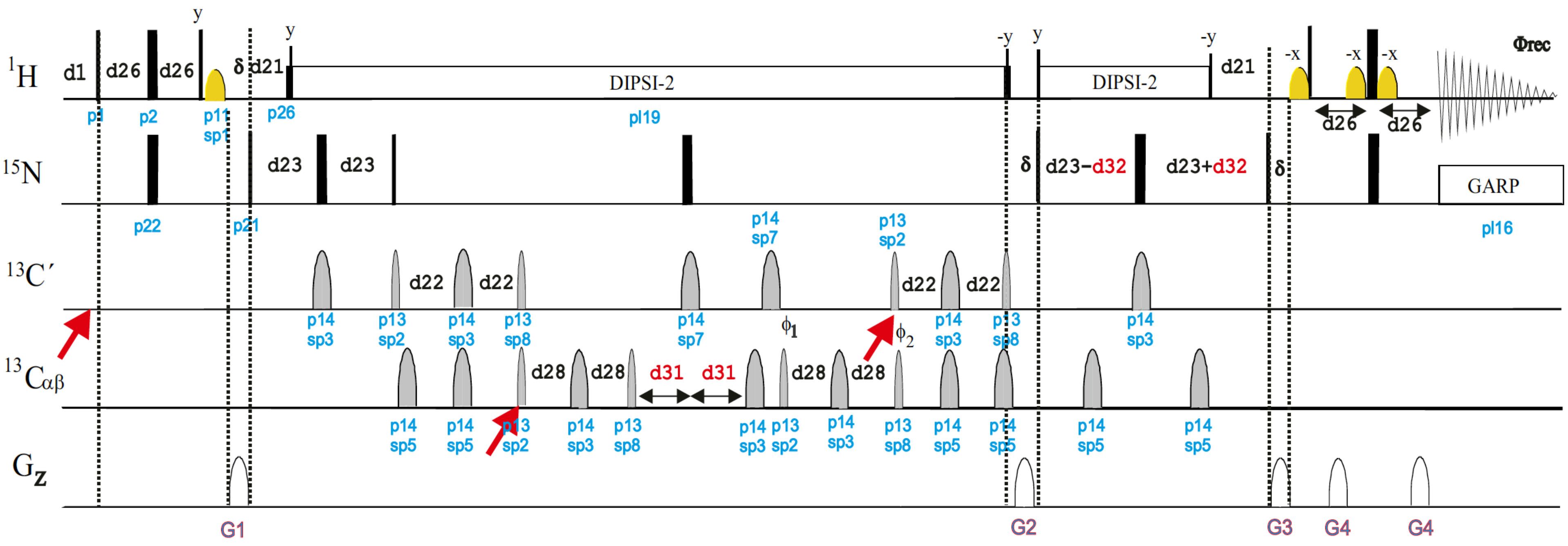
$$(-1) + (+1) = 0$$

$$(-1) \times (-1) = +1$$

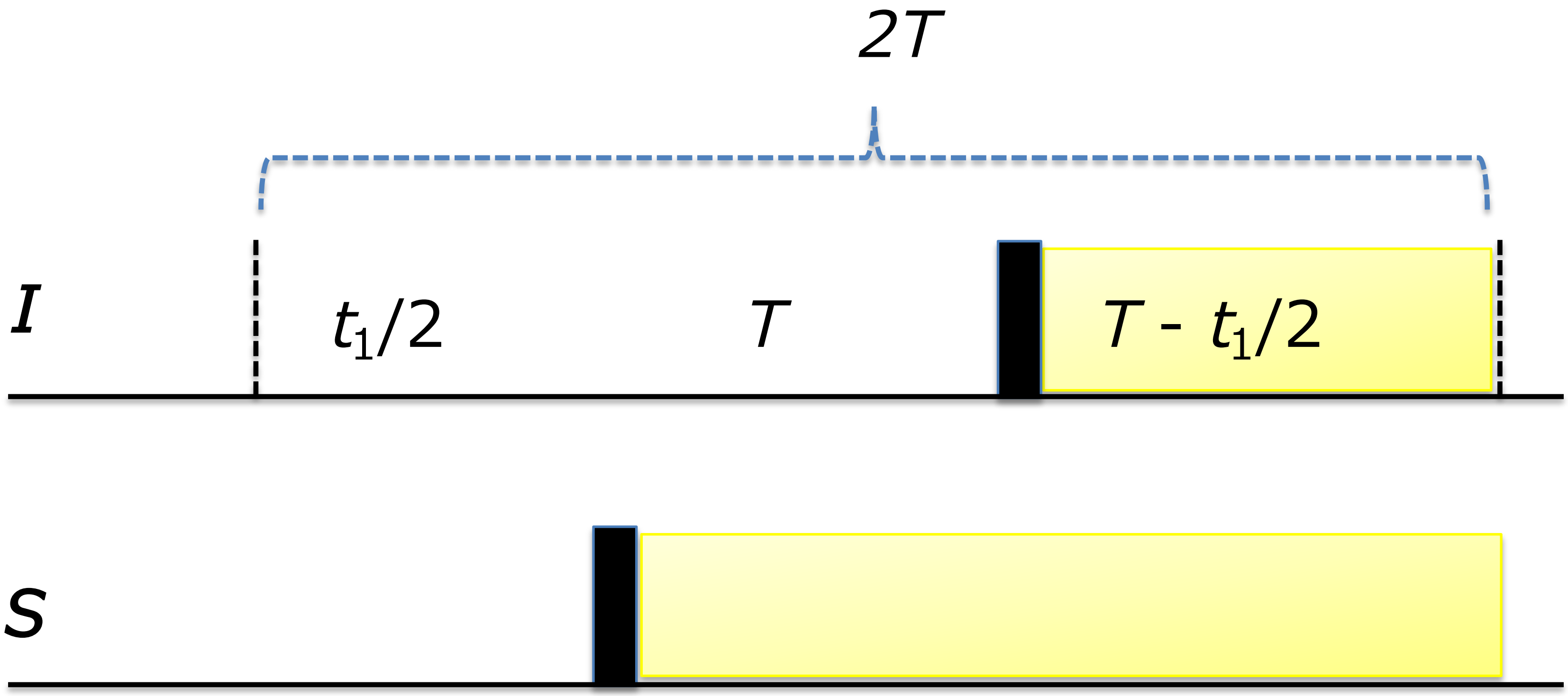
refocused INEPT



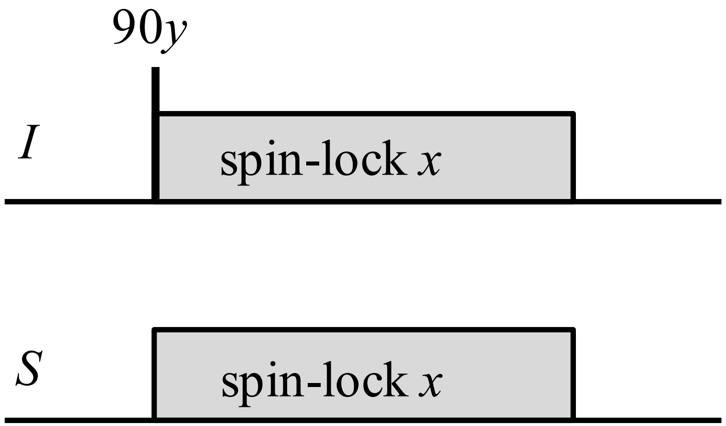
rd_hncocacb_32



BrukerBioSpin 社のカタログより

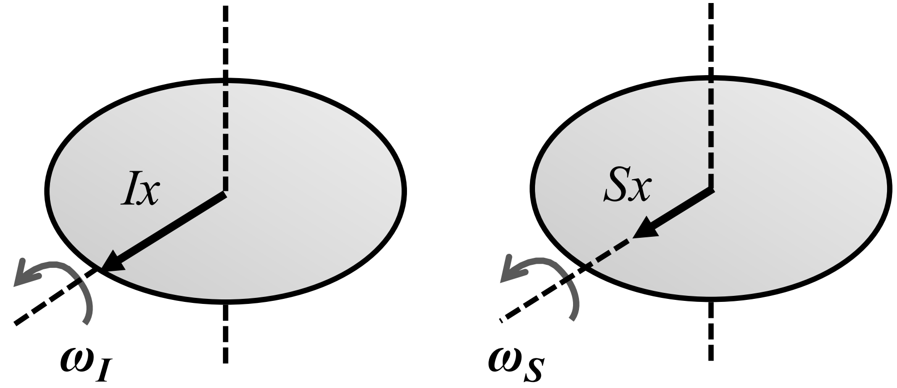


ω_I	+	+	−	t_1
ω_S	+	−	−	S_z
J_{IS}	+	−	+	0

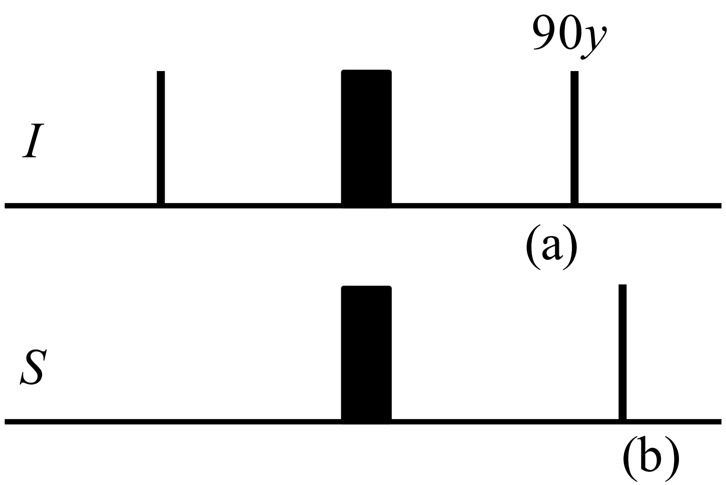


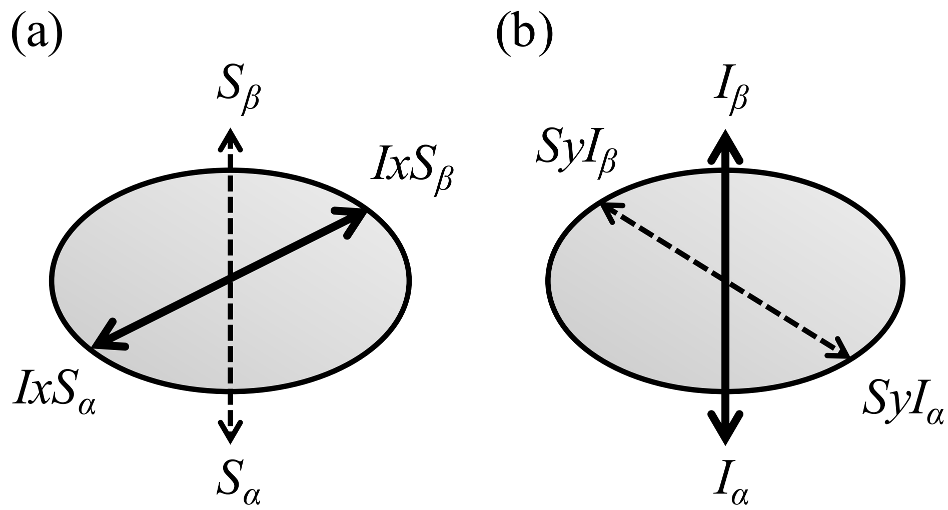
Hartmann-Hahn 条件

$\omega_I = \omega_S$



固体 NMR：*cross polarization* による磁化移動

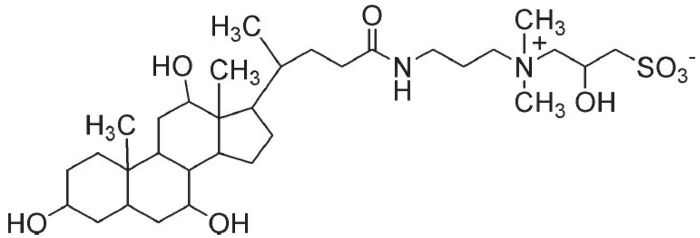


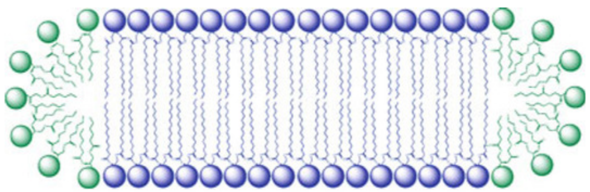


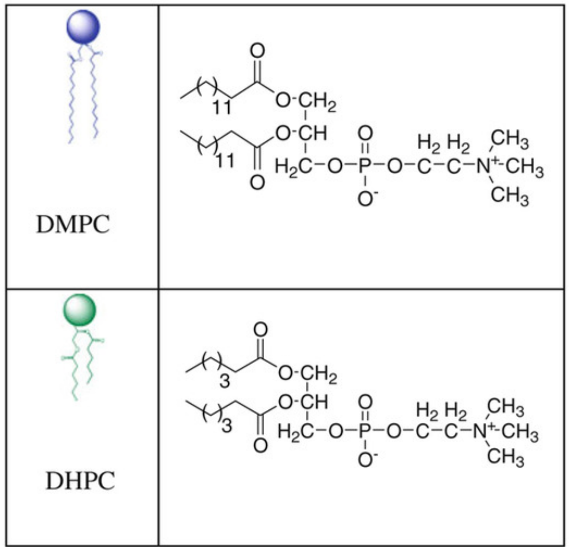
溶液 NMR：*INEPT* による磁化移動

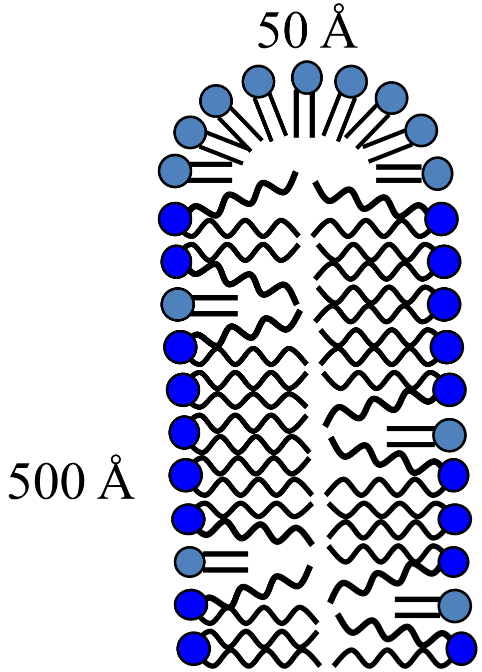
静磁場中での液晶の配向

CHAPSO

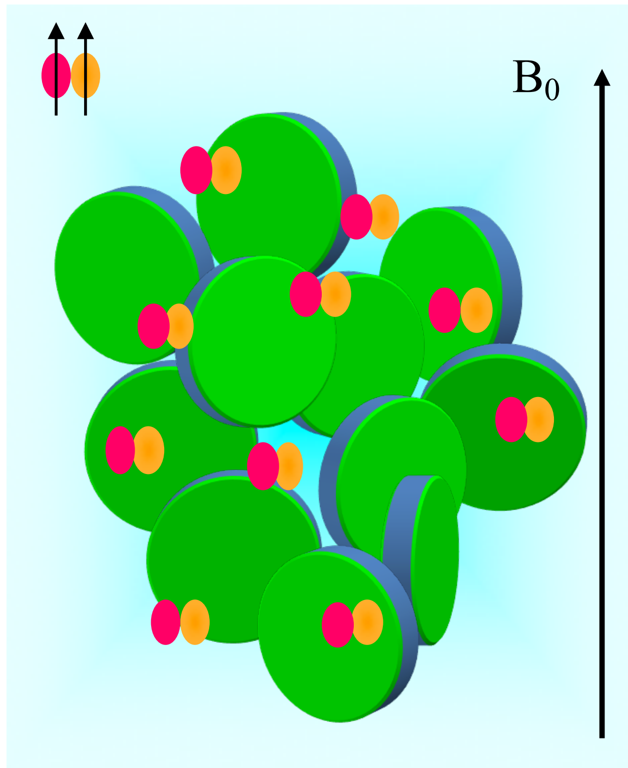








bicelle



双曲子双曲子相互作用

$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3}\left[\vec{I}\cdot\vec{S} - 3\left(\vec{I}\cdot\vec{e}_r\right)\left(\vec{S}\cdot\vec{e}_r\right)\right]$$

$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3}\left(A+B+C+D+E+F\right)$$

同種核の *split* = *1.5* * 異種核の *split*

$$A = I_Z S_Z\left(1-3\cos^2\theta\right)$$

異種核　同種核

$$B = -\frac{1}{4}\left(I^+S^- + I^-S^+\right)\left(1-3\cos^2\theta\right)$$

同種核

RDC：ピーク位置

$$C = -\frac{3}{2}\left(I^+S_Z + I_Z S^+\right)\sin\theta\cos\theta\exp\left(-i\varphi\right)$$

$$D = -\frac{3}{2}\left(I^-S_Z + I_Z S^-\right)\sin\theta\cos\theta\exp\left(+i\varphi\right)$$

横緩和：ピークの線幅

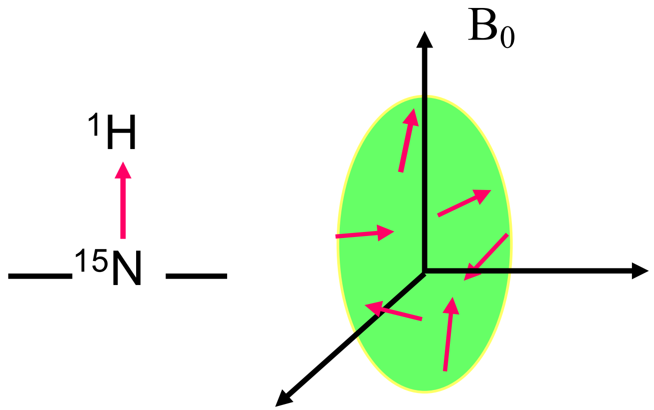
$$E = -\frac{3}{4}I^+S^+\sin^2\theta\exp\left(-2i\varphi\right)$$

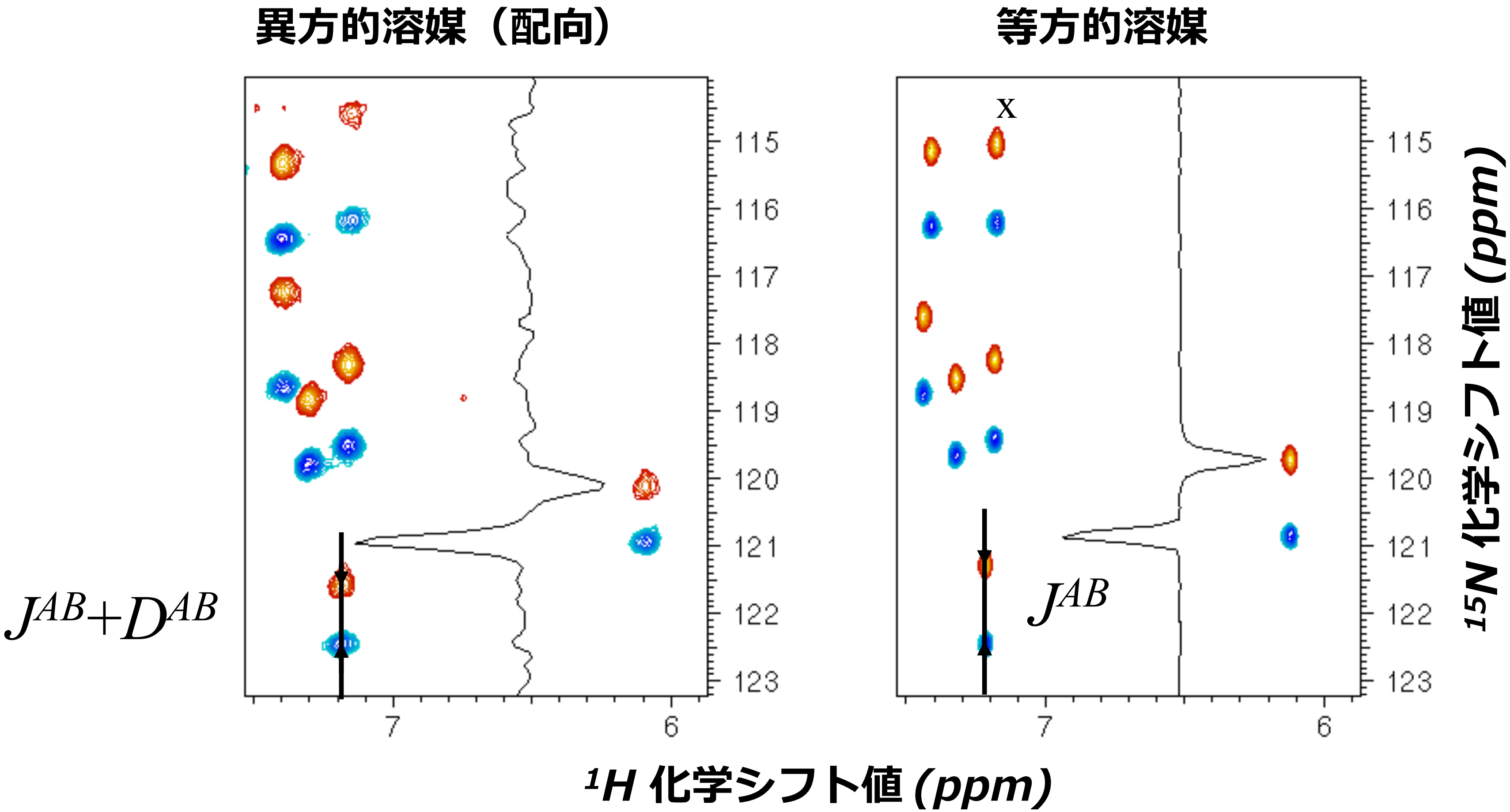
$$F = -\frac{3}{4}I^-S^-\sin^2\theta\exp\left(+2i\varphi\right)$$

***J* も *IzSz* を含む**

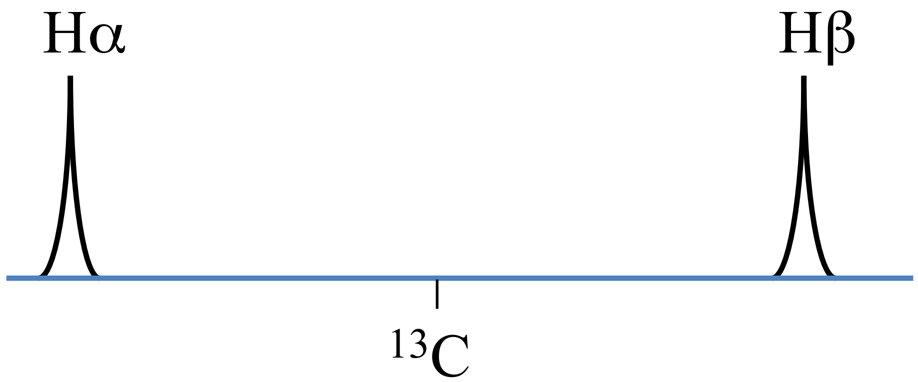
残余双極子間相互作用

Residual dipolar coupling (RDC)



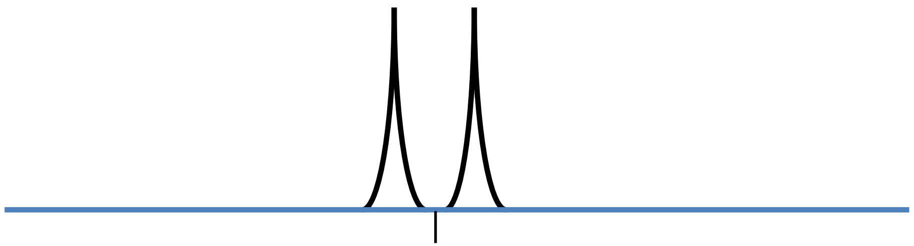


{ 99.95% 溶液 + 0.05% 固体 } NMR



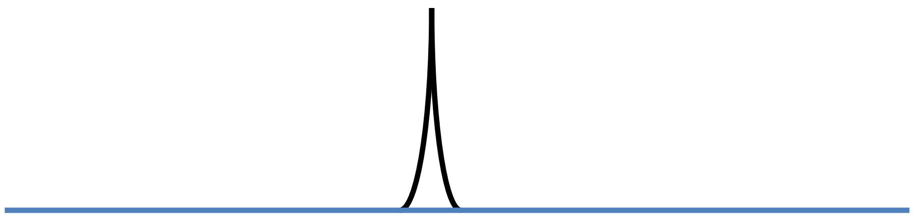
分子が止まっている時

100% **配向**
例：*^{1}H-^{13}C 46,000 Hz*



分子が静磁場方向に対してほんの少しだけ配向している時

0.05% **配向**
例：*^{1}H-^{13}C 23 Hz*



分子が静磁場方向とは無関係に等方的に回っている時

0% **配向**
例：*^{1}H-^{13}C 0 Hz*

まとめ

- 溶液内では *DD* や *CSA* は平均化されるため、それらによってピーク位置は動かない（分裂しない）

- 溶液 *NMR* の（異種核）δ_I δ_S J_{IS} はそれぞれ別々に計算できるので、直積演算子が便利である

- π パルスを *I* スピンに打つと δ_I の効果は反転する

- π パルスを *I* スピン片方だけに打つと J_{IS}（異種核）の効果は反転する

- 溶液 *NMR* では主に *INEPT* （とその時間反転）をブロックとしてパルス系列が組み立てられている

- 残余双極子相互作用 D_{IS}（異種核）は J_{IS} の式と同じく *IzSz* の項からなるため、両者が足し合わされた分裂幅のピークとして現れる $(D_{IS} + J_{IS})$

原稿をチェックしてくださった栗田順一先生（横浜市大）にお礼申し上げます。