

通信講座

社内実践教育及び自己研鑽に！

## NMRユーザーのための基礎と応用

NMR : Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)

指導講師 スルペクト解析支援センター 理学博士 今成 司

### まえがき

核磁気共鳴 (NMR) は 1930 年代の後半に核の磁気モーメントを効率よく測定する手段として考案され色々実験がかさねられてきた。

共鳴現象は 1938 年 Rabi が塩化リチウムの分子ビームの共鳴現象をとらえたのが最初である。その後太平洋戦争になり実験は途絶えていたが、第二次世界戦争が終結した 1945 年、Purcell, Torrey and Pound らがハーバード大学でパラフィンのプロトンの共鳴信号を観測し、Bloch, Hansen and Packard らがスタンフォード大学で水のプロトンの共鳴信号の観測に成功した。これが事実上最初のプロトン NMR の観測であった。

その後、緩和時間現象の観測、化学シフトやスピン-スピン結合定数の発見などを機に、有機化学の分野で多くの化学的な問題の解決に貢献し発展してきた。

さらにパルス FTNMR の発展と多次元 NMR の開発や超電導磁石による高磁場 FTNMR の進歩により、たんぱく質の立体構造解析まで可能になるほど NMR 技術は向上し、現在では有機化学の分野においては無くてはならない分光手段となっている。

一方医療機器分野においては MRI (Magnetic Resonance Imaging) として発展し臨床医療の世界で活用されている。このように NMR はまだまだ種々の分野で発展している。このような先端の分野では NMR に対する高度な技術と知識を要求される。

一方、コンピュータの発展に伴い NMR の装置はあらゆる個所がコンピュータによりコントロールされ試料の設定とスペクトルの出力の間がブラックボックスとなり、何も知らなくても NMR のスペクトルを得ることができるようになってきている。したがって多くの研究者にとって NMR は単に容易に構造情報を得る便利な手段となってきている。

NMR のほとんどのユーザーはこのジャンルに入るであろう。しかしながら現在の NMR に対する最小限の知識を持たないで得られたスペクトルのみで判断すると、時には間違えた情報を信じてしまう可能性もあるし、正しいスペクトルが得られていないこともあり得る。

そこでこのテキストはこれから NMR に携わる人や試料の測定を依頼して NMR のスペクトルしか見ない人もしくは NMR 装置を管理する人などが知っておいてほしいことについて基礎的な事柄をできる限り数式を使わないで平易に説明することを試みた。

## 目 次

## 第 1 単元

1 . NMR 観測の簡単な原理。 .....	1
1-1 核の磁気モーメント .....	2
1-2 磁気モーメントとスピン .....	4
1-3 磁気共鳴の原理 .....	5
1-3-1 量子力学としての簡単な説明 .....	5
1-3-2 共鳴に対する古典的説明 .....	6
1-4 回転座標系 .....	7
1-5 RF パルスによる磁化 $M$ の運動 .....	9
2. 装置の概要 .....	12
2-1 磁石 .....	12
超伝導磁石の構造 .....	13
2-2 分光計 .....	14
2-3 コンピュータ .....	16
3 . 実際の測定に際して .....	16
3-1 試料調整 .....	16
3-1-1 試料管の選択 .....	16
3-1-2 溶媒の選択 .....	17
3-1-3 化学シフトの基準物質 .....	18
3-1-4 試料調整時の注意事項 .....	18
3-2 測定開始 .....	19
3-2-1 観測核とプローブチューニング .....	20
3-2-2 NMR ロックと分解能調整 .....	20
3-2-3 パルス幅とパルスモード .....	22
3-2-4 観測周波数領域とデータメモリー .....	23
3-2-5 積算回数と S/N .....	23
[ 演習問題 ] .....	24

## NMRユーザーのための基礎と応用

NMR : Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)

指導講師 スルペクト解析支援センター 理学博士 今成 司

### 第2单元

4. NMR スペクトル.....	1
4-1 プロトンスペクトル.....	1
4-1-1 化学シフト.....	2
4-1-1a . 化学シフトの単位.....	3
4-1-1b シフトに影響する近隣グループの効果.....	4
4-1-2 スピン-スピン結合 (spin-spin coupling) .....	5
4-1-2a 信号が分裂する時の単純な法則 (first-order rules) .....	6
4-1-2b 二次オーダースペクトル(second order spectrum) のスピン結合 .....	7
4-1-2c 二重共鳴 .....	8
4-1-2d 差スペクトル.....	9
4-1-2e スピン結合定数と Karplus の法則 .....	11
4-2 <sup>13</sup> C スペクトル .....	13
4-2-2a Grant - Paul の加算則 (Additivity rule) .....	19
4-2-2b Lindeman- Adams の加算則 .....	20
4-2-2c その他の加算則.....	22
4-3 パルス系列による炭素グループの判別.....	24
4-3-1 スピン占有数遷移 (SPT) の実験 .....	24
4-3-2 INEPT のパルス系列とスピンの動き .....	26
4-3-3 DEPT のパルス系列と炭素グループの挙動 .....	29
5. 緩和 .....	31
5-1 緩和時間の測定法.....	32
5-2 横緩和時間 T <sub>2</sub> .....	34
5-3 分子運動の周波数分布.....	37
5-4 緩和機構.....	38
5-5 . 緩和時間の測定例 .....	43
[ 演習問題 ] .....	47

## NMRユーザーのための基礎と応用

NMR : Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)

指導講師 スルペクト解析支援センター 理学博士 今成 司

### 第3単元

6. 二次元NMR .....	1
6-1 二次元NMRの測定原理 .....	1
6-2 二次元NMRの分類 .....	3
6-3 J分解二次元スペクトル .....	5
a) 異種核J分解二次元NMR .....	6
b) 同種核J分解二次元NMR .....	9
6-4 化学シフト相関二次元NMR .....	10
a) 異種核間シフト相関二次元NMR (H-C COSY) .....	11
b) 同種核間シフト相関二次元スペクトル (COSY) .....	12
d) ロングレンジ結合の検出 .....	13
6-5 NOESY .....	15
6-6 多量子コヒーレンスと多量子フィルター .....	18
6-7 INADEQUATE .....	22
6-8 $^1\text{H}$ 検出異種核相関NMR .....	25
6-9 リレー相関NMR .....	29
6-10 磁場勾配を用いたコヒーレンスの選択 .....	31
6-10-1 コヒーレンス .....	31
6-10-2 磁場勾配を用いたコヒーレンス選択 .....	33
7 文献 .....	36
8 付録 .....	39
付録1 化学交換 .....	39
付録2 NMRによる拡散係数Dの測定 .....	48
付録3 緩和時間 $T_1$ 、 $T_2$ と相関時間 $\rho$ と粘度 $\eta$ と拡散係数Dとの関係 .....	50
付録4 緩和時間と双極子間の距離 .....	52
付録5 応用事例; プロセスコントロール NMR; Time domain NMR .....	56
[ 演習問題 ] .....	64