

【技術資料】NMR 応用例 ～溶液 Pure shift NMR 法 PSYCHE～

概要

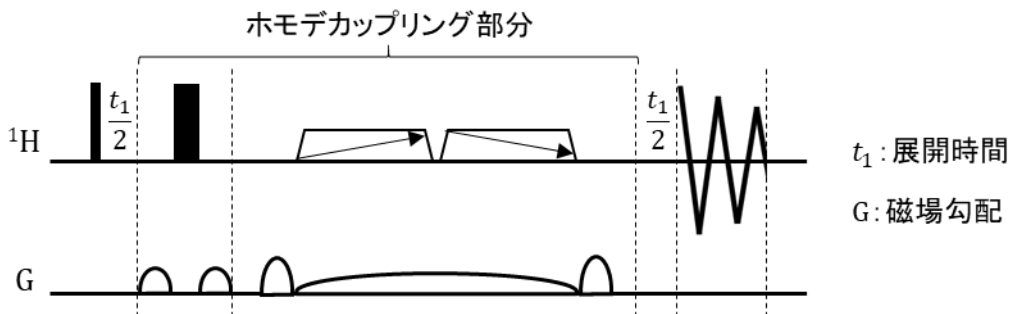
核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)法は、分子の化学構造や運動性、相互作用などを調べる手法で、有機化学をはじめとして高分子化学、生物化学、医学等の広い分野で活用されています。

本資料では ^1H NMR のピーク分裂を無くし化学シフトのみのスペクトルを得る Pure shift NMR 法の代表的な測定法である PSYCHE と改良法の一つである SAPHIRE-PSYCHE を紹介します。ピーク分裂により複雑化して解析困難なスペクトルを単純化することが可能です。

PSYCHE (Pure Shift Yielded by CHirp Excitation)とは

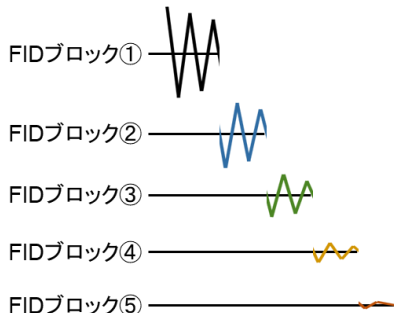
PSYCHE のパルスシーケンスを図 1、データ処理の流れを図 2 に示します。図 1 より、PSYCHE ではスピン結合によるピーク分裂を無くすためホモデカップリングを行い、“ピーク分裂の無い瞬間(数十ミリ秒)”のみ NMR 信号(FID)を観測します(以下、この部分的な信号を FID ブロックと呼称)。図 1 中の t_1 を延ばしながら複数の FID ブロックを取得し、各 FID ブロックを結合することで FID 全体が得られます(図 2)。PSYCHE の欠点として、結合した FID をフーリエ変換すると結合部の不完全性に起因してピーク周辺にサイドバンドが発生します。

SAPHIRE (Sideband Averaging by Periodic PHase Incrementation of Residual J Evolution)-PSYCHE は、PSYCHE の FID ブロック幅を変化させながら測定を行うことでサイドバンドを平均化した改良法です。

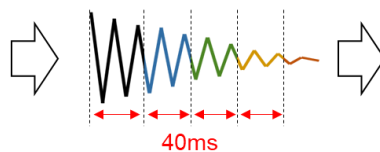


【図 1】 PSYCHE のパルスシーケンス

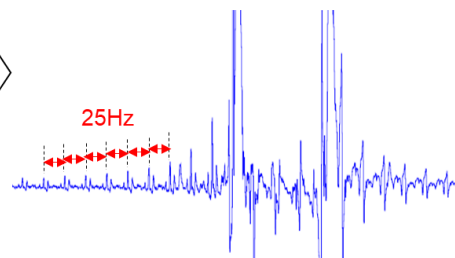
i) t_1 を延ばしながら複数の FID ブロックを取得



ii) FID ブロックを結合



iii) フーリエ変換でスペクトルを得る
欠点: ブロック幅の逆数でサイドバンドが発生



【図 2】 PSYCHE のデータ処理

分析方法・分析装置

分析方法： ^1H PSYCHE、SAPPHIRE-PSYCHE

分析装置：700MHz NMR

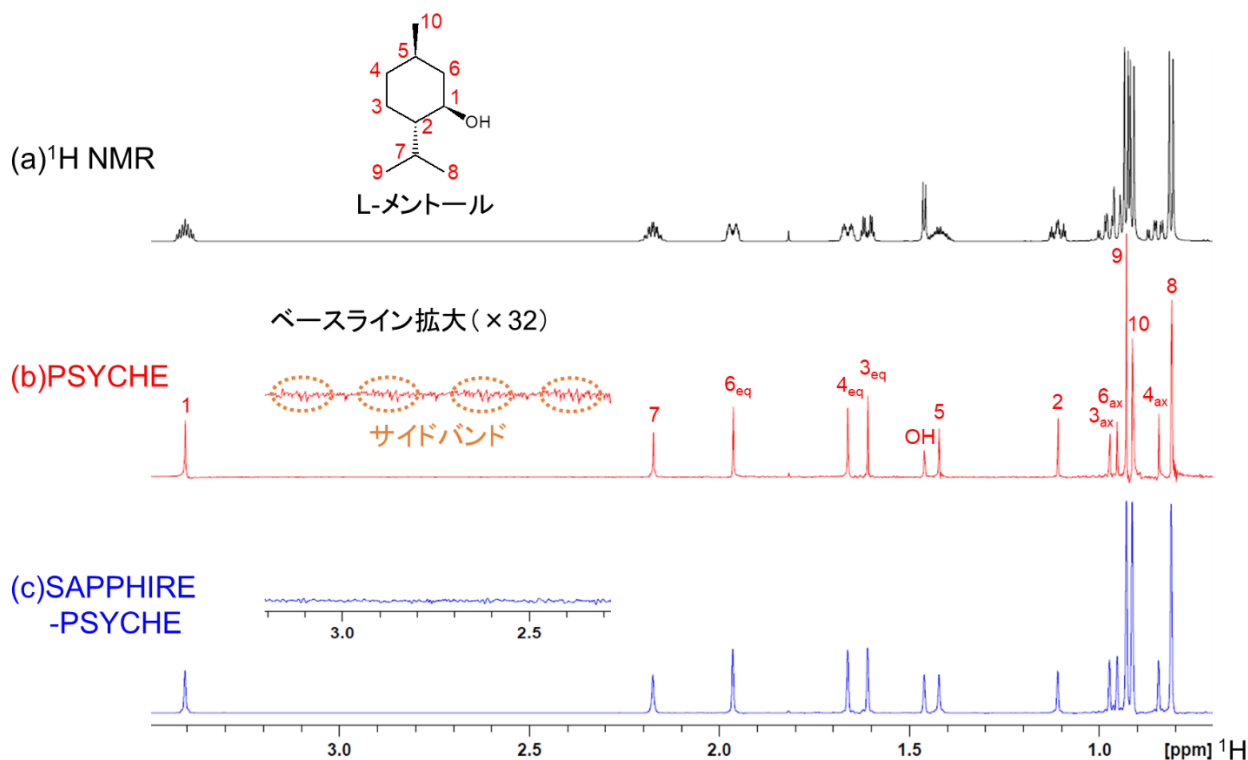
試料

L-メントール重クロロホルム溶液

結果

一般的に ^1H NMR のピーク分裂からは構造解析に有用な情報が得られますが、対象の化学構造によっては複雑な分裂によりピーク強度が低下しピーク同士の重複を引き起こすため解析の妨害となる場合があります。そのような場合には Pure shift NMR 法の PSYCHE が有用です。

試料の(a) ^1H NMR、(b) PSYCHE および(c) SAPPHIRE-PSYCHE の比較スペクトルを図 3 に示します。図 3 より、(b) PSYCHE および(c) SAPPHIRE-PSYCHE ではピーク分裂の無いスペクトルが得られています。さらに、(c) SAPPHIRE-PSYCHE ではサイドバンドの無いきれいなスペクトルを得ることが可能でした。



【図 3】 試料の(a) ^1H NMR、(b) PSYCHE および(c) SAPPHIRE-PSYCHE の比較スペクトル

まとめ

Pure shift NMR 法の代表例である PSYCHE はピーク分裂を無くした NMR スペクトルを取得可能な測定法であり、複雑なピーク分裂を含むスペクトルを単純化して解析を容易にします。改良法である SAPPHIRE-PSYCHE は PSYCHE に特有のサイドバンドを低減したスペクトルを得ることが可能です。

適用分野：有機材料

キーワード：溶液 NMR、Pure shift、分子構造解析