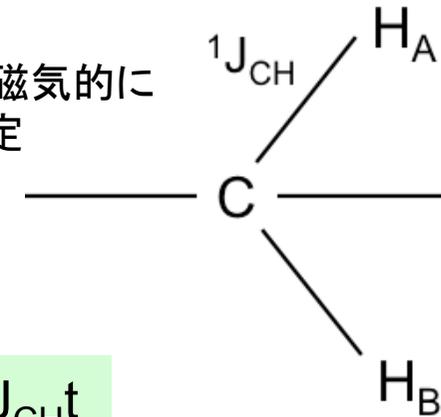


# CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>のHSQC/HMQC

## CH<sub>n</sub>系のHSQC/HMQC

$$\text{信号強度} \propto (\gamma_H/\gamma_C)^{5/2} n \sin \pi^1 J_{CH} t$$

H<sub>A</sub>とH<sub>B</sub>は磁氣的に  
等価と仮定



## CH<sub>n</sub>系のINEPT(refocused HSQC)

$$^{13}\text{Cの信号強度} \propto (\gamma_H/\gamma_C)^{(1 \text{ or } 5/2)} n \sin \pi^1 J_{CH} t \cos^{n-1} \pi^1 J_{CH} t$$

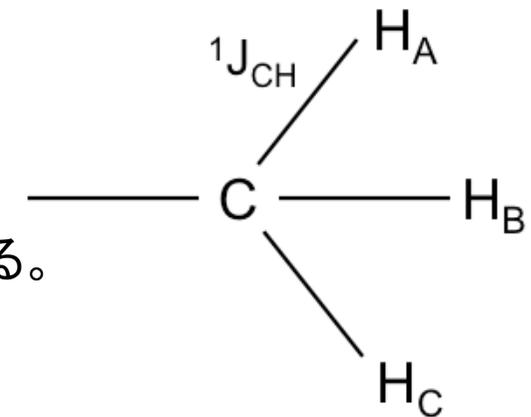
信号強度は<sup>1</sup>Hの数にほぼ比例する。

full INEPTで<sup>13</sup>Cの信号が最大になる時間は<sup>1</sup>Hの数に依存する。

n=1では  $t=1/2J$  で最大値  $1 \times \gamma_H/\gamma_C$

n=2では  $t=1/4J$  で最大値  $2 \times \gamma_H/\gamma_C$

n=3では  $t=\{\cos^{-1}\sqrt{(2/3)}\}/(\pi J)$  で最大値  $(2/\sqrt{3}) \times \gamma_H/\gamma_C$

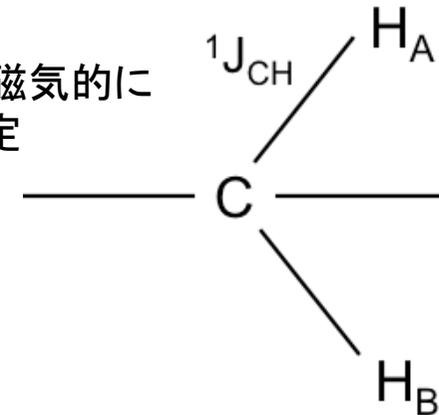


# CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>のHSQC/HMQC

## CH<sub>n</sub>系のHSQC/HMQC

信号強度  $\propto (\gamma_H/\gamma_C)^{5/2} n \sin \pi^1 J_{CH} t$

H<sub>A</sub>とH<sub>B</sub>は磁気的に等価と仮定



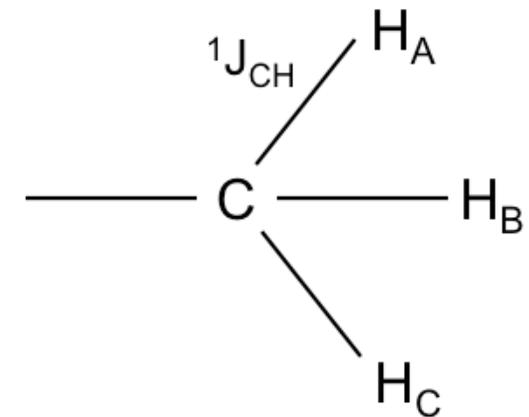
$^1J_{CH}$ はC-H結合の部分s性( $\rho$ )に比例 (単純な炭化水素の場合)

$$^1J_{CH} = 500\rho$$

上記の式によると...

メタン(sp<sup>3</sup>)、エチレン(sp<sup>2</sup>)、アセチレン(sp)のスピ結合定数  $^1J_{CH}$  は

メタン(sp <sup>3</sup> )	125 Hz
エチレン(sp <sup>2</sup> )	167 Hz
アセチレン(sp)	250 Hz

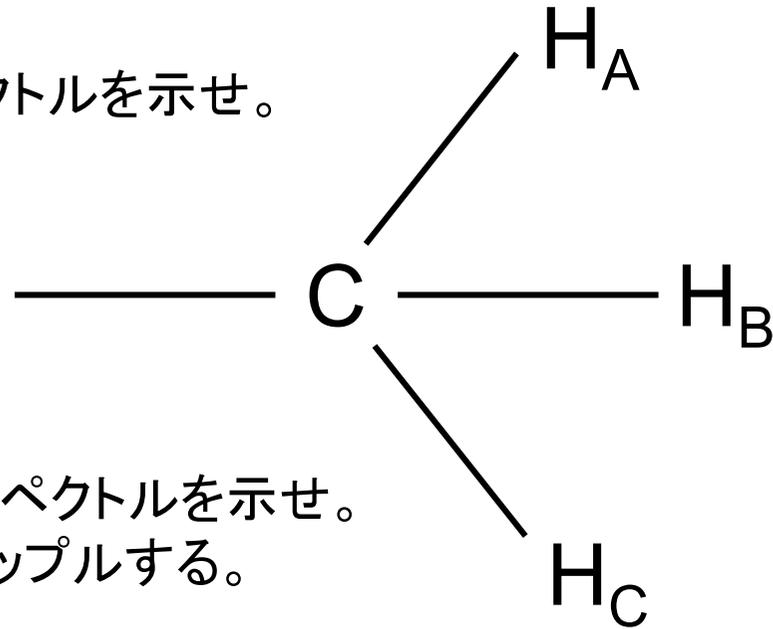


Fermi コンタクト : S電子のみが原子核と接触できる

S電子は原点(核の存在場所)での電子密度が0でない

# メチル基のHSQC/HMQC

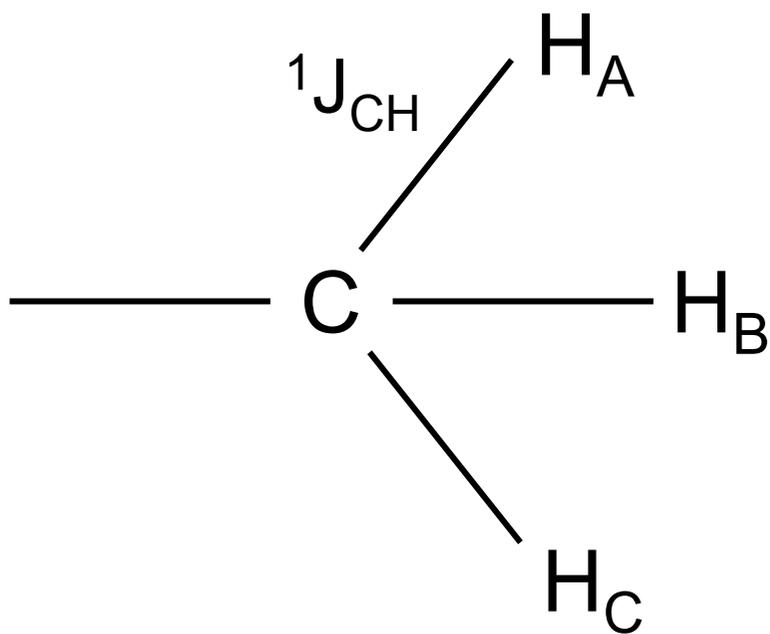
Q1. メチル基の $^{13}\text{C}$ を**直接**観測する時のスペクトルを示せ。  
 $^1\text{H}$ はデカップルしない。  
 $^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。  
それぞれの相対強度も示せ。



Q2. メチル基の $^{13}\text{C}$ を**HSQC**で観測する時のスペクトルを示せ。  
t1期には $^1\text{H}$ デカップルせず、t2期では $^{13}\text{C}$ デカップルする。  
 $^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。  
それぞれの相対強度も示せ。

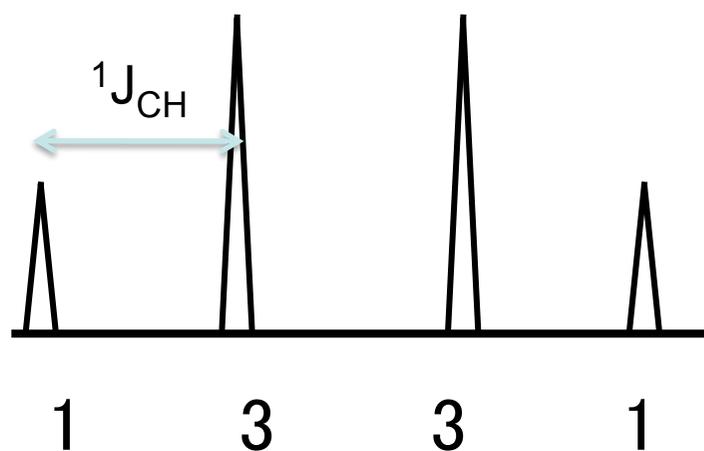
Q3. メチル基の $^{13}\text{C}$ を**HMQC**で観測する時のスペクトルを示せ。  
t1期には $^1\text{H}$ デカップルせず、t2期では $^{13}\text{C}$ デカップルする。  
 $^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。  
それぞれの相対強度も示せ。

# メチル基<sup>13</sup>Cの1D (<sup>1</sup>Hデカップルなし)



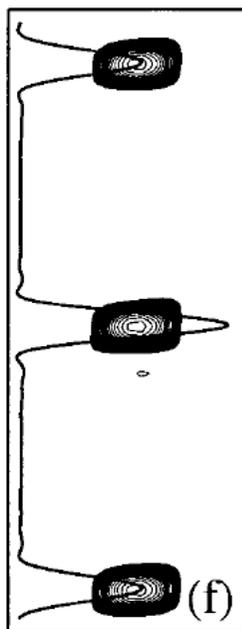
(n+1)則

N					
0			1		
1		1	1		
2		1	2	1	
3	1	3	3	1	
4	1	4	6	4	1



# メチル基のHMQC(<sup>1</sup>Hデカップルなし)

メチルTROSY = メチル基のHMQC(<sup>1</sup>Hデカップルなし)



Acetate  
methyl

1:2:1

???

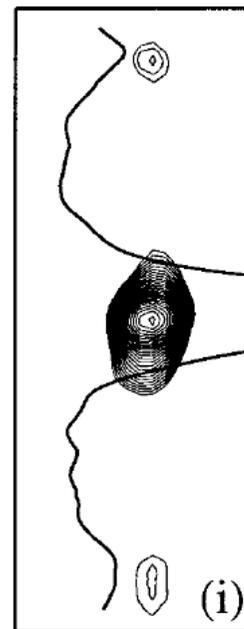


Ile148  
37 °C



Ile148  
5 °C

TROSY効果



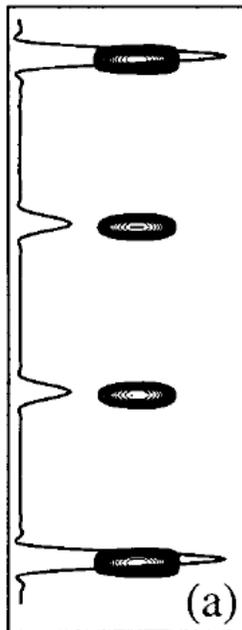
Ile260  
37 °C



Ile260  
5 °C

TROSY効果

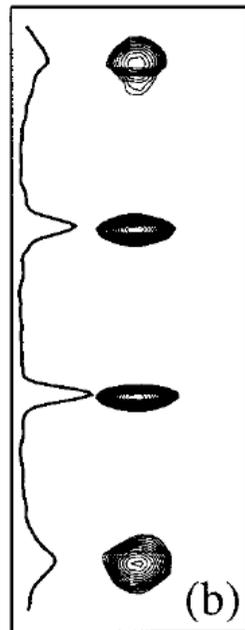
# メチル基のHSQC(<sup>1</sup>Hデカップルなし)



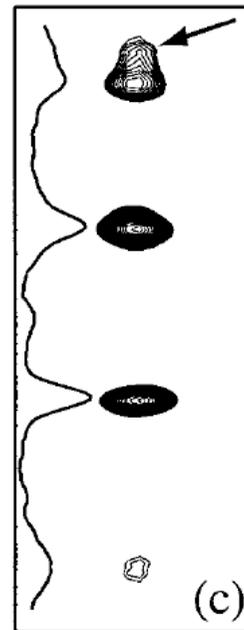
Acetate  
methyl

3:1:1:3

???

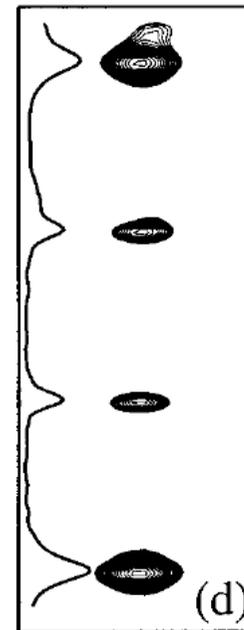


Ile148  
37 °C

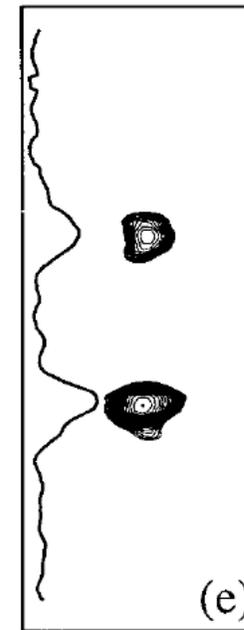


Ile148  
5 °C

TROSY効果

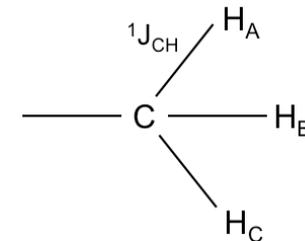
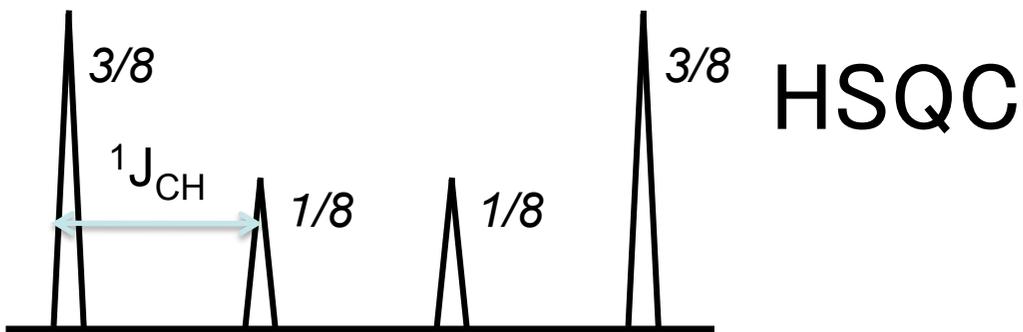


Ile12  
37 °C



Ile12  
5 °C

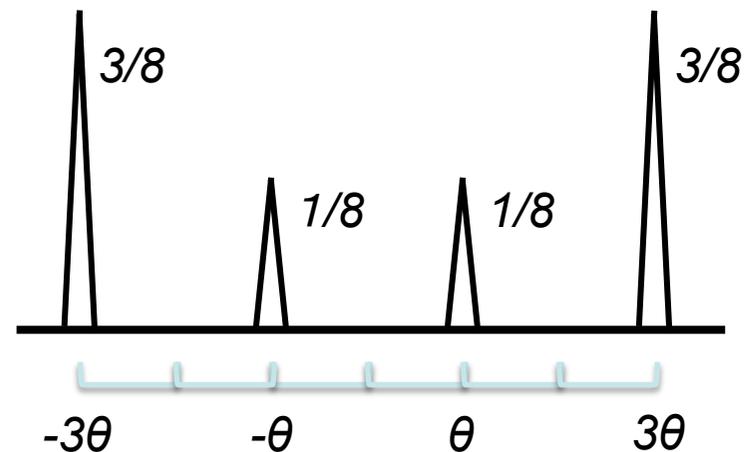
TROSY効果



$$\begin{aligned}
 & -2S_y A_z \begin{cases} -2S_y A_z \cos \pi J_{SA} t \\ S_x \sin \pi J_{SA} t \end{cases} \\
 & \quad \begin{cases} -2S_y A_z \cos \pi J_{SA} t \cos \pi J_{SB} t \\ 4S_x A_z B_z \cos \pi J_{SA} t \sin \pi J_{SB} t \end{cases} \\
 & \quad \quad \begin{cases} -2S_y A_z \cos \pi J_{SA} t \cos \pi J_{SB} t \cos \pi J_{SC} t \\ 4S_x A_z C_z \cos \pi J_{SA} t \cos \pi J_{SB} t \sin \pi J_{SC} t \\ 4S_x A_z B_z \cos \pi J_{SA} t \sin \pi J_{SB} t \cos \pi J_{SC} t \\ 8S_y A_z B_z C_z \cos \pi J_{SA} t \sin \pi J_{SB} t \sin \pi J_{SC} t \end{cases} \\
 & \quad \quad \begin{cases} S_x \sin \pi J_{SA} t \cos \pi J_{SB} t \\ 2S_y B_z \sin \pi J_{SA} t \sin \pi J_{SB} t \end{cases} \\
 & \quad \quad \quad \begin{cases} S_x \sin \pi J_{SA} t \cos \pi J_{SB} t \cos \pi J_{SC} t \\ 2S_y C_z \sin \pi J_{SA} t \cos \pi J_{SB} t \sin \pi J_{SC} t \\ 2S_y B_z \sin \pi J_{SA} t \sin \pi J_{SB} t \cos \pi J_{SC} t \\ -4S_x B_z C_z \sin \pi J_{SA} t \sin \pi J_{SB} t \sin \pi J_{SC} t \end{cases}
 \end{aligned}$$

観測される信号  $-2C_y H_z (\cos^3 \pi J_{CH} t - 2 \sin^2 \pi J_{CH} t \cos \pi J_{CH} t)$

$$\begin{aligned}
& (\cos^3\theta - 2\sin^2\theta\cos\theta) \\
&= \cos\theta (\cos^2\theta - 2\sin^2\theta) \\
&= \frac{1}{4} \cos\theta (4\cos^2\theta - 8\sin^2\theta) \\
&= \frac{1}{4} \cos\theta (3\cos^2\theta - 9\sin^2\theta + \cos^2\theta + \sin^2\theta) \\
&= \frac{1}{4} \cos\theta (3\cos^2\theta - 9\sin^2\theta + 1) \\
&= \frac{1}{4} (3\cos^3\theta - 9\sin^2\theta\cos\theta + \cos\theta) \\
&= \frac{1}{4} [3\{(\cos\theta\cos\theta - \sin\theta\sin\theta)\cos\theta - 2\sin\theta\cos\theta\sin\theta\} + \cos\theta] \\
&= \frac{1}{4} \{3(\cos 2\theta \cos\theta - \sin 2\theta \sin\theta) + \cos\theta\} \\
&= \frac{1}{4} \{3\underline{\cos(2\theta + \theta)} + \cos\theta\} \\
&= \frac{1}{4} (3\underline{\cos 3\theta} + \cos\theta)
\end{aligned}$$



$$\cos^3 \pi^1 J_{CH} t$$

+

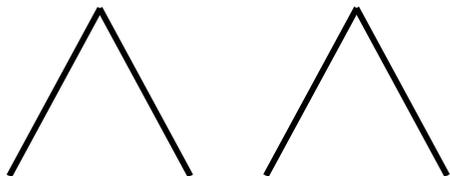
COS



+

+

COS



+

+

+

+

+

COS



+

+

+

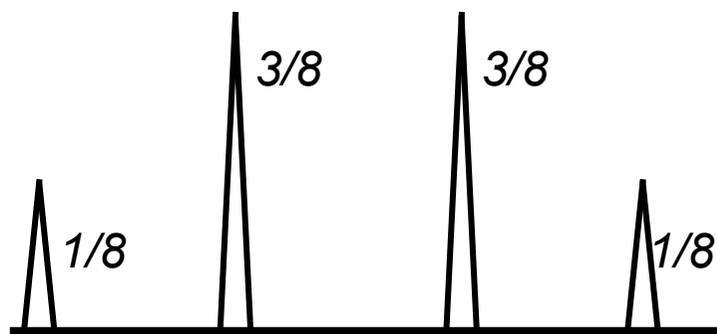
+

+

+

+

+



$$2 \sin^2 \pi^1 J_{CH} t \cos \pi^1 J_{CH} t$$

+

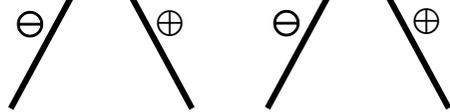
COS  
x1, x1



+

+

SIN  
x1, x(-1)



-

+

-

+

SIN



+

-

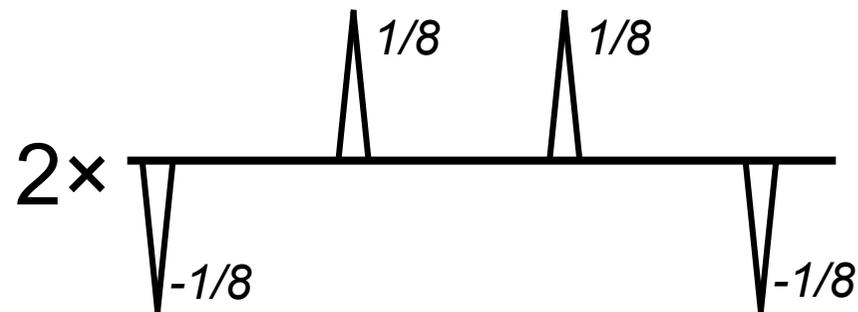
+

-

+

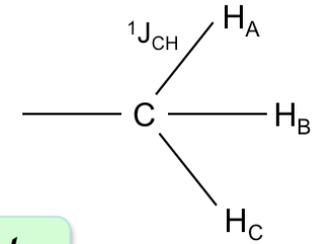
-

+



sinが2個あるので符号が反転

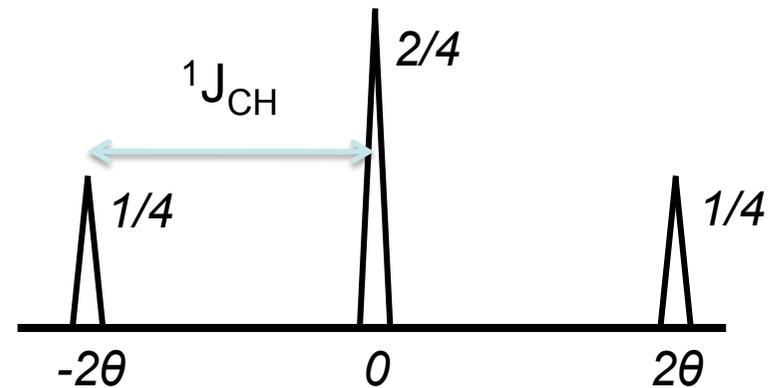
# HMQC



$$\begin{aligned}
 & -2S_y A_x \begin{cases} -2S_y A_x \cos \pi J_{SB} t < \begin{cases} -2S_y A_x \cos \pi J_{SB} t \cos \pi J_{SC} t \\ 4S_x A_x C_z \cos \pi J_{SB} t \sin \pi J_{SC} t \end{cases} \\ 4S_x A_x B_z \sin \pi J_{SB} t < \begin{cases} 4S_x A_x B_z \sin \pi J_{SB} t \cos \pi J_{SC} t \\ 8S_y A_x B_z C_z \sin \pi J_{SB} t \sin \pi J_{SC} t \end{cases} \end{cases}
 \end{aligned}$$

観測される信号

$$-2C_y H_x \cos \pi J_{CH} t \cdot \cos \pi J_{CH} t$$



# メチレン基のHSQC/HMQC

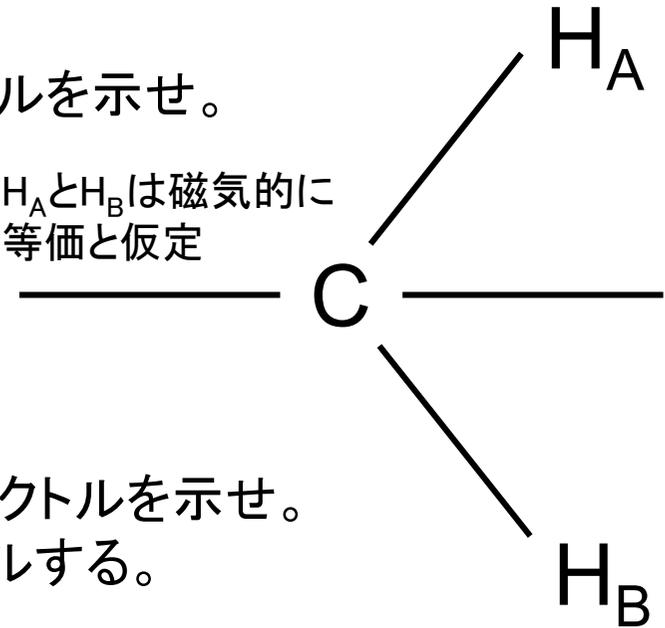
Q4. メチレン基の $^{13}\text{C}$ を**直接**観測する時のスペクトルを示せ。

$^1\text{H}$ はデカップルしない。

$^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。

それぞれの相対強度も示せ。

$\text{H}_\text{A}$ と $\text{H}_\text{B}$ は磁氣的に  
等価と仮定



Q5. メチレン基の $^{13}\text{C}$ を**HSQC**で観測する時のスペクトルを示せ。

t1期には $^1\text{H}$ デカップルせず、t2期には $^{13}\text{C}$ デカップルする。

$^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。

それぞれの相対強度も示せ。

Q6. メチレン基の $^{13}\text{C}$ を**HMQC**で観測する時のスペクトルを示せ。

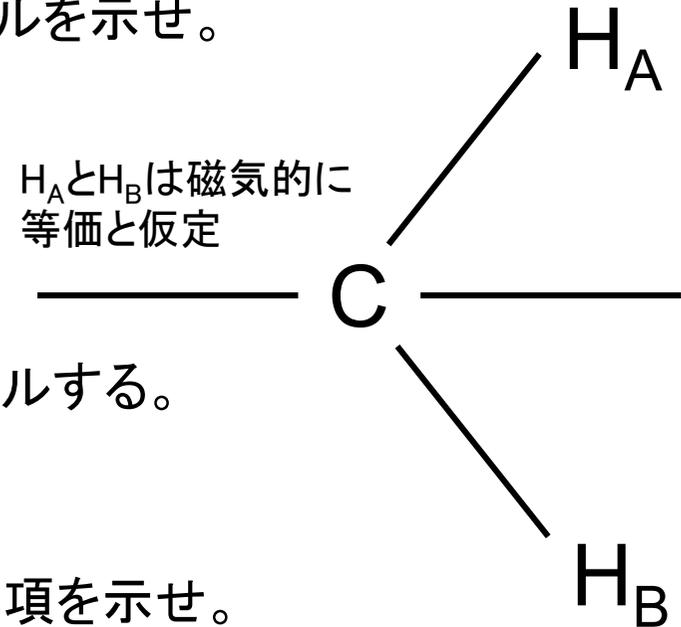
$^1\text{H}$ はt1軸でデカップルせず、 $^{13}\text{C}$ はt2軸でデカップルする。

$^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。

それぞれの相対強度も示せ。

# メチレン基のHSQC/HMQC 演習

#1. メチレン基の $^{13}\text{C}$ を**直接**観測する時のスペクトルを示せ。  
 $^1\text{H}$ はデカップルしない。  
 $^{13}\text{C}$ は何本に分裂するか。  
それぞれの相対強度も示せ。



#2. メチレン基の $^{13}\text{C}$ を**HSQC**で観測する。  
 $t_1$ 期には $^1\text{H}$ デカップルせず、 $t_2$ 期には $^{13}\text{C}$ デカップルする。  
 $t_1$ 期末のプロダクトオペレータを表示せよ。  
 $t_1$ 期最初は $-2S_y A_z$ で書けるとする。

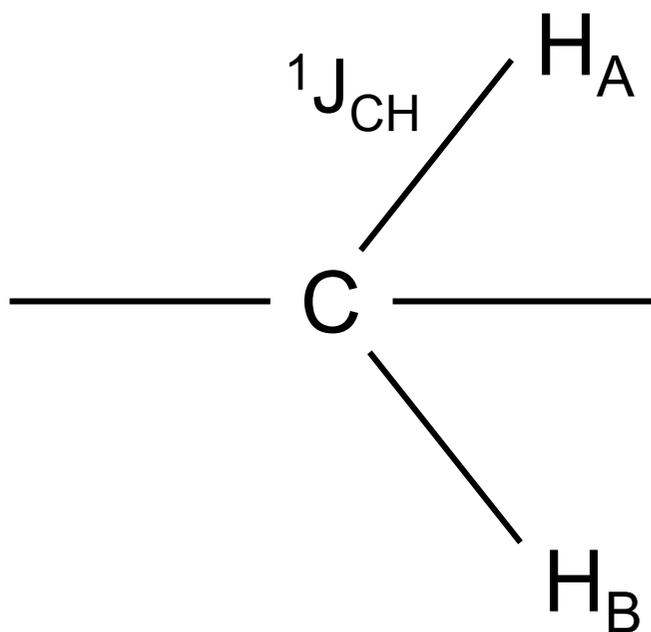
#3. #2のプロダクトオペレータで $t_2$ 期に観測される項を示せ。  
プロダクトオペレータによる計算過程も示せ。

#4.  $t_1$ 期で検出される項を  $-2C_y H_z (\cos^2 \pi^1 J_{\text{CH}} t - \sin^2 \pi^1 J_{\text{CH}} t)$  とする。  
三角関数を全て和の形に整理してスペクトルを示せ。

#5.  $t_1$ 期で検出される項を  $-2C_y H_z (\cos^2 \pi^1 J_{\text{CH}} t - \sin^2 \pi^1 J_{\text{CH}} t)$  とする。  
分岐モデル(やじろべえ)で解析してスペクトルを示せ。

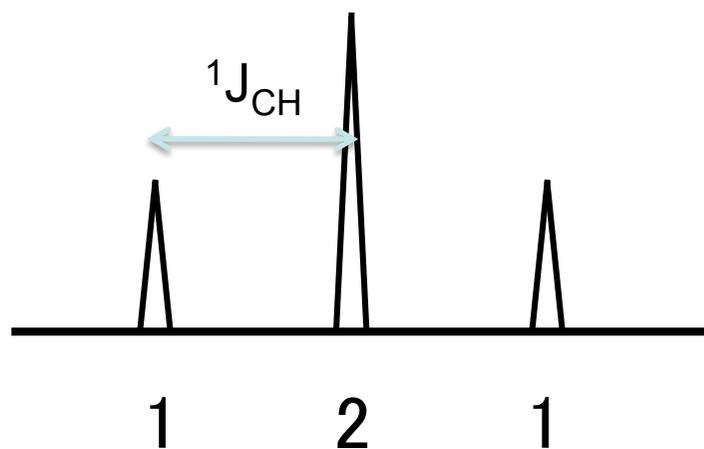
#6. メチレン基の $^{13}\text{C}$ を**HMQC**で観測する場合、で#2-5に回答せよ。  
ただし $t_1$ 期最初は $-2S_y A_x$ で書けるとする。

# メチレン基<sup>13</sup>Cの1D (<sup>1</sup>Hデカップルなし)

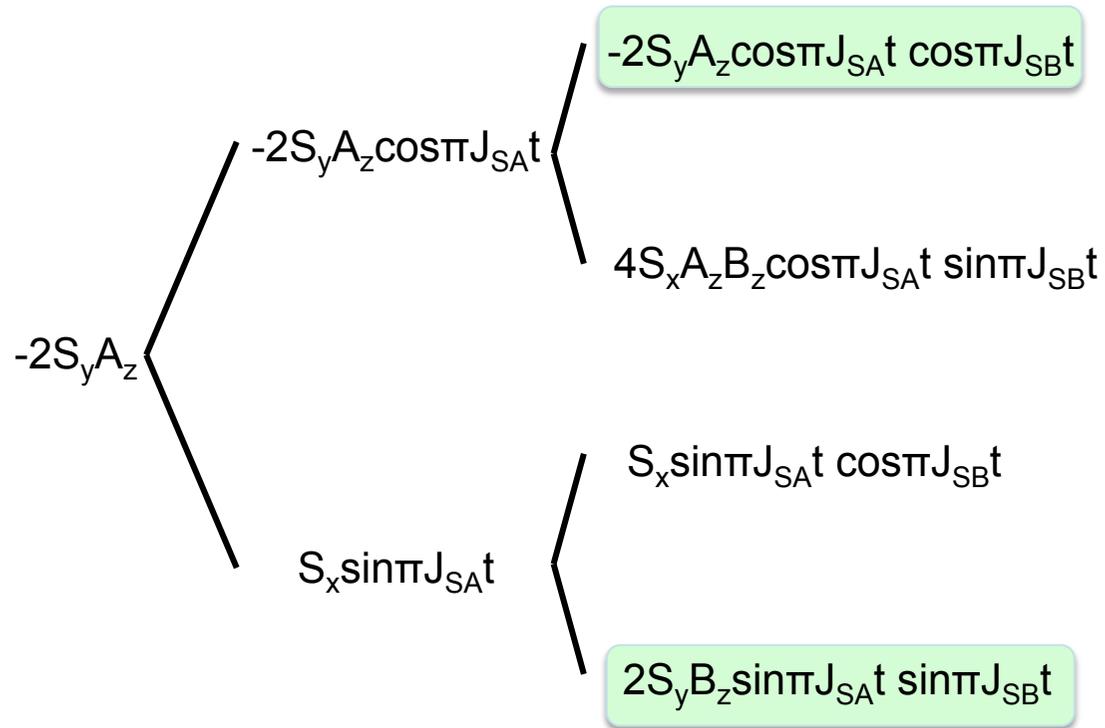
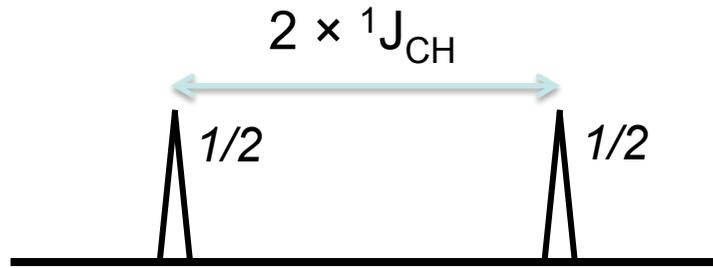
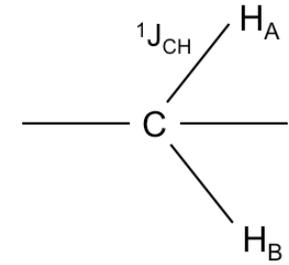


(n+1)則

N					
0				1	
1			1	1	
2		1	2	1	
3		1	3	3	1
4	1	4	6	4	1



# HSQC

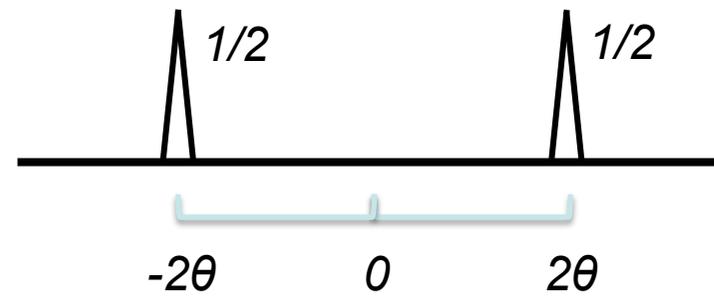


観測される信号

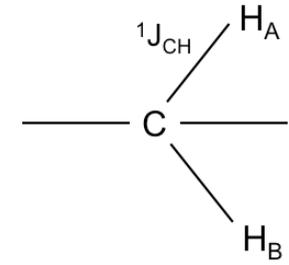
$$-2C_y H_z (\cos^2 \pi J_{CH} t - \sin^2 \pi J_{CH} t)$$

$$(\cos^2\theta - \sin^2\theta)$$

$$= \cos 2\theta$$



# HMQC



$$-2S_y A_x \begin{cases} -2S_y A_x \cos \pi J_{SB} t \\ 4S_x A_x B_z \sin \pi J_{SB} t \end{cases}$$

観測される信号  $-2C_y H_x \cos \pi J_{CH} t$

