

4. 核磁気共鳴スペクトルの原理

(1) 核磁気モーメント

(a) 電子スピンと核スピン

- ・ 電子 … スピン量子数 $I = 1/2$ をもつ。
- ・ 水素原子核 … 電子と同様にスピン量子数 ($I = 1/2$) をもつ。
- ・ 原子核一般 … 核種による。 $I \neq 0$ の核を「磁性核」と呼ぶ。

経験的に

p (陽子数), n (中性子数)ともに偶数	$I = 0$
$(p + n)$ が奇数	$I =$ 半整数 ($1/2, 3/2, 5/2 \dots$)
p (陽子数), n (中性子数)ともに奇数	$I =$ 整数 ($1, 2, 3 \dots$)

(b) 原子核の磁気量子数

- ・ 原子核も電子と同様に磁気量子数 (m) をもつ。

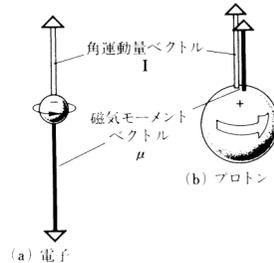
電子 ($I = 1/2$) の場合	$m = +1/2, -1/2$
水素原子核 ($I = 1/2$)	$m = +1/2, -1/2$
スピン量子数 I の原子核	$m = +I, +(I-1), +(I-2) \dots -(I-1), -I$

・ 核スピンと核磁気モーメント

(イメージ、簡単な考え方)

電荷のある物体がスピンにより回転
⇒ 磁場が発生

核スピンを持つ原子核には
核磁気モーメントがある。



- ・ m が異なる原子核どうしの関係

磁場がない場合	エネルギーは同じ
静磁場存在下	エネルギー準位が m の数に応じて分裂

(2) 外部磁場存在下における磁性核の挙動

(a) スピン量子数が $1/2$ の原子核の場合 (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , etc.)

- 外部磁場無 スピンの配向はランダム
- 外部磁場 B_0 スピンの配向は磁場に対し、
平行 ($m = +1/2$) あるいは逆平行 ($m = -1/2$)
平行・逆平行でエネルギー準位が異なる

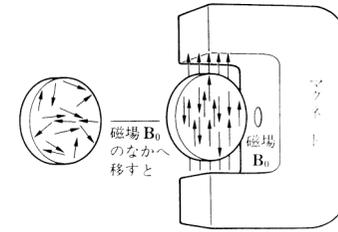


図 1.1 外部磁場 B_0 のない場合には、試料の中にある磁気核は勝手な方向を向いている。これを「ランダムな配向をしている」と言うことが多い。磁場の中に入ると、核の磁気モーメントの向きは揃えられ、磁場と平行(エネルギーの低い方)か、磁場と逆平行(エネルギーの高い方)のどちらかになる。

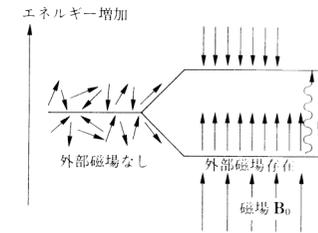


図 1.2 外部磁場のないときは磁性核のエネルギーはすべて等しい。これに外部磁場 B_0 をかけると、磁場と平行な向きと逆平行な向きの 2 種類の配向をとることとなり、エネルギーギャップ $\Delta E (= h\nu)$ が現れる。

外部磁場 B_0 により生じるエネルギーギャップ ΔE は

$$\Delta E = \mu_B \cdot B_0 = \gamma \cdot (h/2\pi) \cdot B_0$$

μ_B : 核磁気モーメント γ : 磁気回転比(核に固有) h : プランク定数

周波数 ν の電磁波は $h\nu$ のエネルギーをもつので $m = +1/2$ の ^1H は

周波数 $\nu = \Delta E/h$ の電磁波により $m = -1/2$ へ励起 (共鳴)

$m = +1/2$ と $-1/2$ の ^1H 核の存在比はボルツマン分布に従う

$$N_{(m=+1/2)} / N_{(m=-1/2)} = \exp(\Delta E/kT)$$

k : ボルツマン定数 T : 絶対温度

例えば、2.35 T, 17 °C (290 K) の静磁場中での $N_{(m=+1/2)} / N_{(m=-1/2)}$ を計算する
2.35 T の静磁場中、 ^1H は 100 MHz の電磁波と共鳴する。

$$\Delta E = (6.6 \times 10^{-34}) \times (100 \times 10^6) = 6.6 \times 10^{-26} \text{ (J)}$$

$$\Delta E/kT = (6.6 \times 10^{-26}) \div (1.38 \times 10^{-23} \times 290) = 0.000017$$

$\Delta E/kT$ は極めて小さいので、 $\exp(x) \approx 1 + x$ とすると

$$N_{(m=+1/2)} / N_{(m=-1/2)} = 1 + 0.000017$$

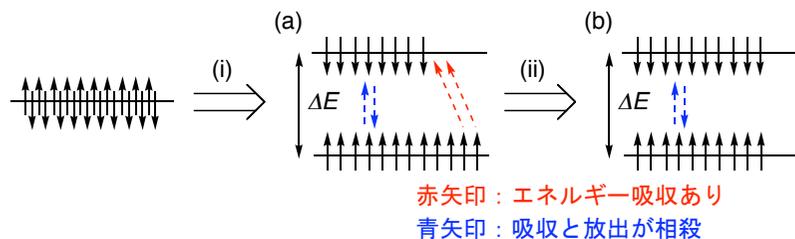
$$= 1.000017 (= 1,000,017/1,000,000)$$

つまり、2,000,017 個の ^1H 原子核がある場合、17 個だけ $m = +1/2$ の核が多い

- (b) スピン量子数が 1 以上の原子核の場合
 各磁気量子数に対応したエネルギー準位が出現
- | | |
|---|------------|
| $I = 1$ の場合 (D, etc.) | 3 個に分裂 |
| $I = 3/2$ の場合 (${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, etc.) | 4 個に分裂 |
| $I = n/2$ の場合 | $n+1$ 個に分裂 |

(3) 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの原理

(a) 励起と緩和



- (i) 外部磁場 \mathbf{B}_0 をかける…状態(a)へ
 $m = -1/2, +1/2$ でエネルギー準位が 2 つに分裂
- (ii) 周波数 ($\nu = \Delta E/h$) の電磁波 (ラジオ波) をあてる。
 赤矢印の遷移が起こり、電磁波を吸収する。
この吸収を観測する。
- (ii') 共鳴周波数の電磁波をあて続ける…状態(b)へ
 $m = -1/2, +1/2$ の核が同数になり、それ以上の遷移は起こらない。
 この状態を**飽和**と呼ぶ。(NMR の測定が不可能になる)
- (ii'') 電磁波の照射を停止…状態(a)に戻る。

(b) 核磁気共鳴装置

目的

静磁場中の試料が吸収する電磁波の周波数を精密に測定

構成

- 磁石 (外部磁場を与える)
- 発信器 (電磁波をかける)
- 受信器 (吸収を観測)

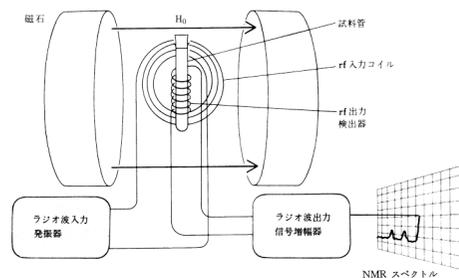


図 A-2 核磁気共鳴 (NMR) 分光器の概念図

(4) 化学シフト

ある原子核に対する共鳴周波数は一定である。しかし、電子からの影響により、核が感じる外部磁場の大きさは僅かに異なる。

この僅かな差により生じる共鳴周波数の変化を**化学シフト**と呼ぶ。
化学シフトは、化合物の構造を決める上で最も重要である。

(a) 化学シフトの性質

核が感じる磁場 (有効磁場強度) \mathbf{B}_{eff} は、電子が磁場中で誘起する磁場が外部磁場強度に比例するため、

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 - \sigma \mathbf{B}_0$$

\mathbf{B}_0 : 外部磁場強度 σ : 遮蔽定数 (核の周りの電子状態により決まる定数)

従って、実際に核が共鳴するための電磁波の周波数 ν' は $\Delta E = h\nu' = \gamma \cdot (h/2\pi) \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}}$ より

$$\nu' = \gamma/2\pi \cdot (1 - \sigma) \cdot \mathbf{B}_0$$

となり、外部磁場の強度に比例する。

同様に、化学シフトの基準となる化合物の共鳴周波数も \mathbf{B}_0 に比例するため、それらの差である化学シフトも周波数単位では \mathbf{B}_0 に依存する。

仮に基準物質の遮蔽定数を σ_0 とすると、その共鳴周波数 ν_0 は

$$\nu_0 = \gamma/2\pi \cdot (1 - \sigma_0) \cdot \mathbf{B}_0$$

従って、周波数単位の化学シフト $\Delta\nu$ は

$$\Delta\nu = \nu' - \nu_0 = \gamma/2\pi \cdot (\sigma_0 - \sigma) \cdot \mathbf{B}_0$$

となる。

つまり、「**化学シフトは周波数を単位にすると、装置 (磁場の強度) に依存する**」。

(b) 化学シフトの定義

周波数を単位にすると装置依存性がでるため、化合物の構造決定に利用しにくい。そこで、装置に依存しないように、化学シフト δ を次のように定義する。

$$\delta = 10^6 \cdot (\Delta\nu/\nu) = 10^6 \cdot (\sigma_0 - \sigma) \quad (\text{単位: ppm})$$

ν : 核固有の共鳴周波数 (= $\gamma/2\pi \cdot \mathbf{B}_0$)

例 ある ${}^1\text{H}$ が 約 100 MHz の電磁波で共鳴する場合、ピークが基準物質(TMS) に対し 120 Hz 高周波数で共鳴した。その場合の化学シフト δ は

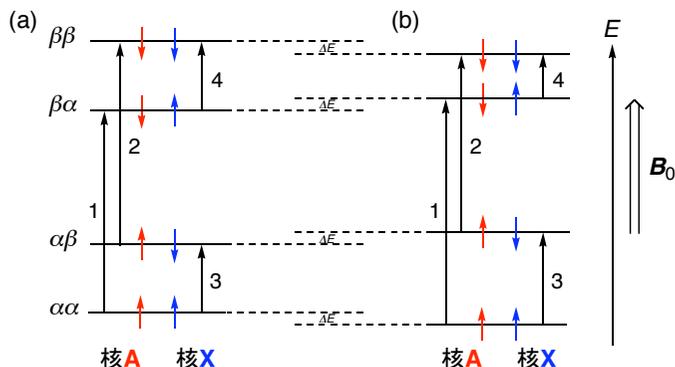
$$\delta = 10^6 \cdot [120/(100 \times 10^6)] = 1.2 \text{ (ppm)}$$

となる。

(5) スピン-スピンカップリング

(a) 原理

- (i) 核スピンを持つ2つの原子核間のカップリング
AとXの2つの核を考える。



励起 1, 2 … 核 A に関する励起

励起 3, 4 … 核 X に関する励起

- ・状態(a) … 核 A-X 間の磁気的影響が小さい場合

互いの核スピンの向きは相手核に影響を与えないので、励起エネルギー1と2、3と4は等しい。

従って、核 A, X とともに共鳴周波数は1つ。(現れるピークは各1本)

- ・状態(b) … 核 A-X 間の磁気的影響が大きい場合

核 A のスピンにより生じる磁場が X に影響を与える状態。

互いの核スピンの向きが平行の状態は ΔE だけ安定化を受け、逆平行の状態は ΔE だけ不安定化を受ける。(注：逆もあり得る)

従って、 $1 \neq 2, 3 \neq 4$ となる。すなわち、核 A, X とともに共鳴周波数は2つ。励起1と2、3と4のエネルギー差はどちらも $4\Delta E$ である。

状態(b)の場合、核 A と X は「カップリング」しており、その分裂幅を「カップリング定数 (J)」と呼ぶ。

カップリングの特徴

- ・結合を介して発生する (稀に例外あり)。
- ・ ^1H NMR では、4つ以上の結合を介したカップリングは見えないことが多い。

J の特徴

- ・周波数単位 (Hz) で表記される。
- ・ $J = \Delta\nu = 4\Delta E/h$
- ・スピン間の相互作用なので、外部磁場の大きさにより変化しない。

(b) 実践的基本ルール

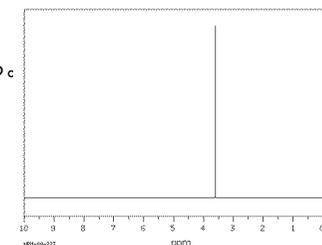
- (i) 磁氣的に等価な核同士のカップリングは見えない。



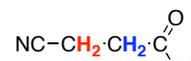
の場合、 H^1 と H^2 は磁氣的に等価である。

H^1 と H^2 は

- ・同じ化学シフトに現れる。
 - ・カップリングしない。
- ために、1本線として現れる

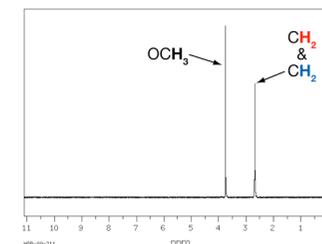


- (ii) 化学シフトが同じ核同士のカップリングは見えない。



の場合、 H と H の化学シフトは同じである。

その場合、 H と H は、同じ位置に1本線として現れる。

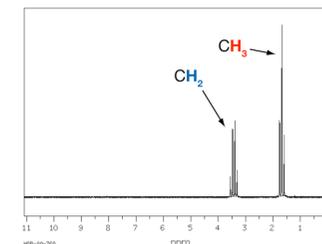


- (iii) 核 A が磁氣的に等価な m 個の核 X とカップリングする場合、 $(m \cdot 2I_X + 1)$ 本の線に分裂する。(I_X : 核 X のスピン量子数)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$ の場合、 CH_3 は2つの H とカップリングしている。

従って、 CH_3 のピークは $2 \times 2 \times (1/2) + 1 = 3$ 本に分裂する。

逆に CH_2 は3つの H とカップリングするので、 $3 \times 2 \times (1/2) + 1 = 4$ 本に分裂する。



一般化すると…

n 個の磁氣的に等価な核 A が磁氣的に等価な m 個の核 X とカップリングする場合

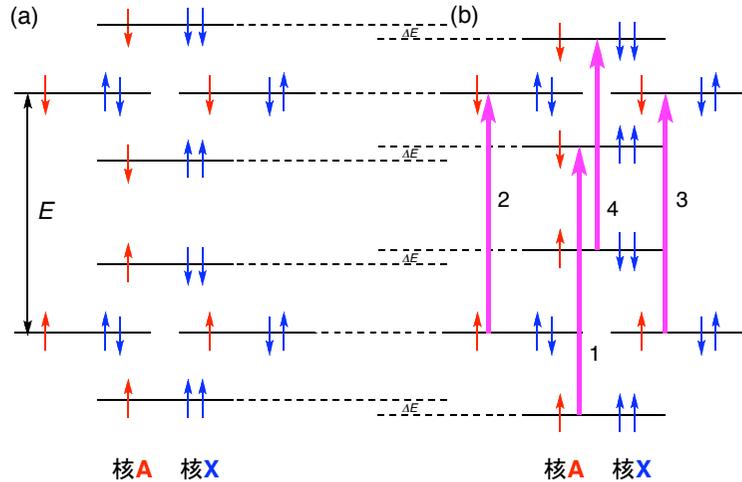
A は、 $(m \cdot 2I_X + 1)$ 本

X は、 $(n \cdot 2I_A + 1)$ 本 に分裂する。

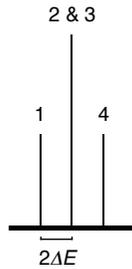
このような場合、「 A_nX_m 系 (or A_nB_m 系, A_nM_m 系)」と呼ぶ。

(X: $|v_A - v_X|$ が大きい場合、B: $|v_A - v_B|$ が小さい場合、M: $|v_A - v_M|$ が中程度)

カップリングにより分裂したピークの強度比
 A_nX_2 系の場合 (A, Xともに $I = 1/2$, n は任意の整数)
 核 A の励起を考えると...



- A-X 間の磁気的影響が大きい場合、状態(b)となる。
- 状態(a)の核 A の励起エネルギーを E とする。
 この時、核 A の励起 1-4 の励起エネルギー E_1-E_4 は、
 励起 1: $E_1 = E + 2\Delta E$
 励起 2 & 3: E_2 or $E_3 = E$
 励起 4: $E_4 = E - 2\Delta E$
 従って、A の NMR ピークは右図のように
 3本現れる。各ピークの強度比は 1 : 2 : 1。



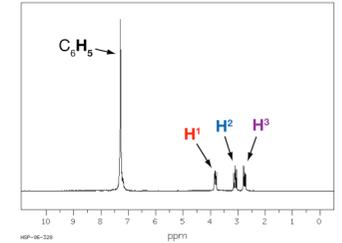
一般には、テキスト p. 74、表 3.2 を参照

- $I = 1/2$ の場合、磁気的等価な n 個の核とカップリングすると **$n+1$ 本のピークに分裂する。**
- シグナル多重度の呼び方を覚える。

(iv) 核 A が磁気的等価な m 個の核 X、1 個の核 M とカップリングする場合、 $J_{A-X} \neq J_{A-M}$ のとき、 $(m \cdot 2I_X + 1) \cdot (2I_M + 1)$ 本の線に分裂する。

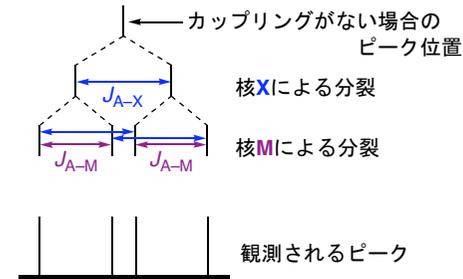


カップリングする。
 その場合、 H^2 のピークは $(1+1) \times (1+1) = 4$ 本のピークに分裂する。



考え方

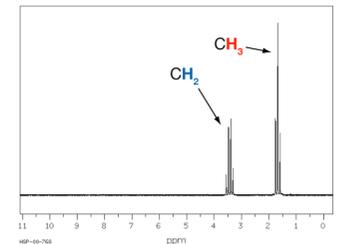
例えば、核 A について、 $J_{A-X} = 8$ Hz, $J_{A-M} = 6$ Hz の場合



(6) ピーク強度

NMR のピーク曲線の面積は、核の数に比例する。

CH3-CH2-Br の場合、 CH_3 のピーク面積と CH_2 のピーク面積の比は 3 : 2 となる。
 一般に、ピークの面積を「積分」と呼ぶ。



5. ^1H NMR スペクトル

(1) 何がわかるか？

- ・化学シフト 特定の官能基の有無
- ・カップリング 炭素骨格、一連の炭化水素基の構造
- ・積分 等価なプロトンの存在比

^1H NMR だけで、化合物の構造が推定できることが多い。

(2) ^1H NMR の実際

(a) 測定サンプルの調製法

- ・サンプルを NMR 測定管 (直径 5 mm 程度の試験管) に入れる。

必要量 … 約 1~10 mg 程度 (分子量による)

液体の場合 … パスツールピペットの先 1 cm 程度の量

固体の場合 … スパーテルに 3~4 杯 (固体の状態に大きく依存)

- ・約 0.6 ml の NMR 測定用重水素化溶媒に溶かす。

注：多すぎても少なすぎてもピークが歪む。

通常は CDCl_3 (クロロホルム- d) を使う。

TMS (SiMe_4 , 0.01%程度) 入りの溶媒を利用することが多い。

その他に、

D_2O … 安価、水溶性の有機化合物に利用

C_6D_6 … 不安定な化合物、化学シフトを変えたいときに利用

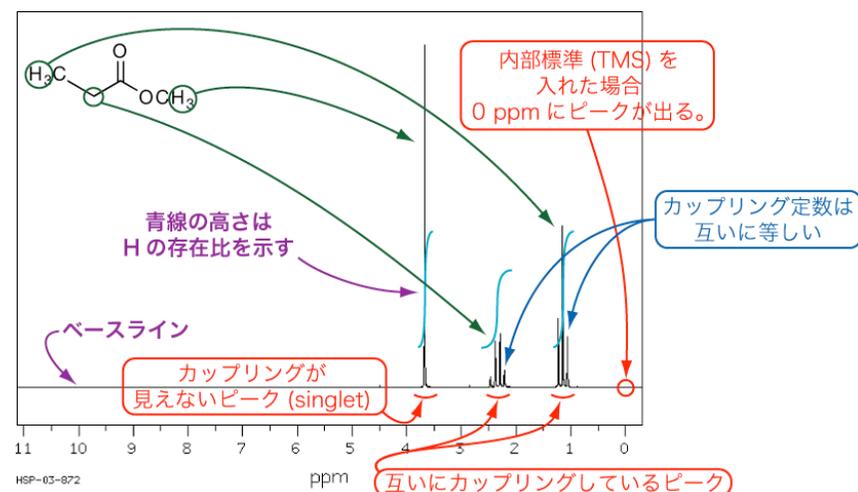
CD_3OD , アセトン- d_6 … 極性化合物の測定

THF- d_8 , CD_2Cl_2 , etc. … 反応機構の研究に利用、高価 (¥ 10,000/回)

CCl_4 , CS_2 … 過去の遺物、ごく稀に使うことがある。

- ・稀に、脱気することがある。(NOE の測定など)
- ・フタをする。

(b) 実際の ^1H NMR スペクトルとその見方



- ・右側が高磁場、左側が低磁場 (化学シフトの値とは逆)。
- ・サンプル調製に TMS 入溶媒を使った場合、0 ppm に TMS のピークが出現。
- ・通常、ピーク位置は TMS に対する化学シフトで示す。
- ・カップリング定数は、
$$J (\text{Hz}) = \text{化学シフトの差 (ppm)} \times \text{測定周波数 (MHz)}$$
で計算する。
- ・ピークの面積(積分)の比は、H の存在比を示す。
- ・有機化合物の構造解析では、予想構造と ^1H NMR に矛盾がないことの確認が第一歩である。

(c) 最低限の化学シフトの知識

(i) 代表的な ¹H NMR 化学シフト

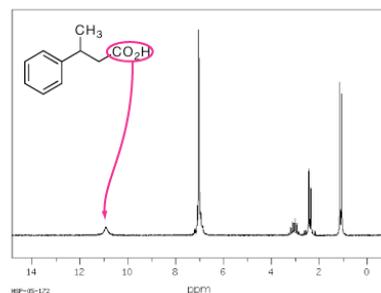
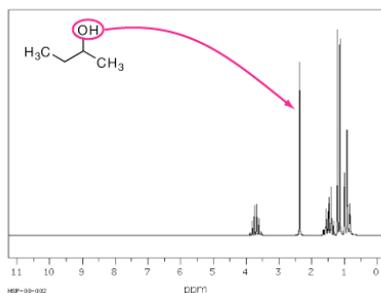
表 A-1 プロトン ¹H-NMR 化学シフトの特性値

メチル		メチレン		メチン		その他	
基	δ, ppm	基	δ, ppm	基	δ, ppm	基	δ, ppm
CH ₃ -C-	0.9	-CH ₂ -C-	1.4	-CH-C-	1.5	H-N<	1-3
CH ₃ -C=C<	1.6	-CH ₂ -C=C<	2.3	-CH-C=C<	2.6	H-OR	1-5
CH ₃ -C(=O)-	2.1	-CH ₂ -C(=O)-	2.4	-CH-C(=O)-	2.5	H-C≡C-	2.5
CH ₃ -NR ₂	2.2	-CH ₂ -NR ₂	2.5	-CH-NR ₂	2.9	H-C=C<	5.5
CH ₃ -Ar	2.3	-CH ₂ -Ar	2.7	-CH-Ar	3.0	H-Ar	7.3
CH ₃ -Br	2.7	-CH ₂ -Br	3.3	-CH-Br	4.1	H-C(=O)-	10
CH ₃ -Cl	3.1	-CH ₂ -Cl	3.4	-CH-Cl	4.1	H-O-C(=O)-	9-12
CH ₃ -O-	3.3	-CH ₂ -O-	3.4	-CH-O-	3.7		
CH ₃ -N<	3.3						

この表から、次のような傾向が見える。

- 0.5–1.6 ppm 官能基の影響が小さなアルキル基
- 1.6–3.0 ppm C=C, C=O, ニトリル、アミノ基のα水素
ベンジル位水素、末端アセチレン
- 3.0–5.0 ppm 水酸基、エーテル、塩素基、臭素基のα水素
- 5.0–6.0 ppm オレフィン (例外多し)
- 6.0–8.5 ppm ベンゼン環
- 9.0–11.0 ppm アルデヒド

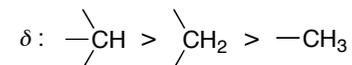
多くの解離性の水素原子は神出鬼没なので、要注意。
(OH, NH, COOH など)



(ii) ¹H NMR 化学シフトの一般的傾向

① アルキル基について

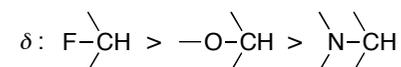
炭素上の水素が多いほど、高磁場シフト (化学シフト小)。



水素原子の遮蔽効果は炭素原子よりも大きい。

② 隣接官能基について

電気陰性度の高い原子 (原子団) は、低磁場シフトを誘起



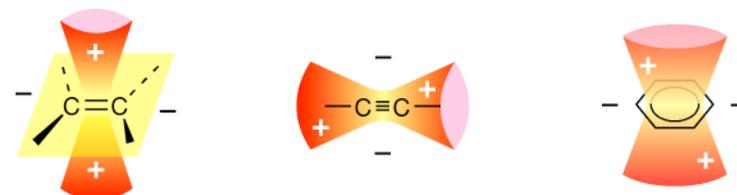
電気陰性度の高い原子は、水素原子周りの電子を求引するために反遮蔽する

③ π電子の影響について

π電子は磁場により環電流が誘起される。

それにより誘起される磁場が化学シフトに大きな影響を及ぼす。

π電子により誘起される遮蔽効果



+の領域：遮蔽を受ける (高磁場シフト)

-の領域：反遮蔽を受ける (低磁場シフト)

特にベンゼン環の効果は大きい

(iii) 化学シフトの予測

テキスト p 116–118 の表を利用して、経験的に化学シフトを予測できる。

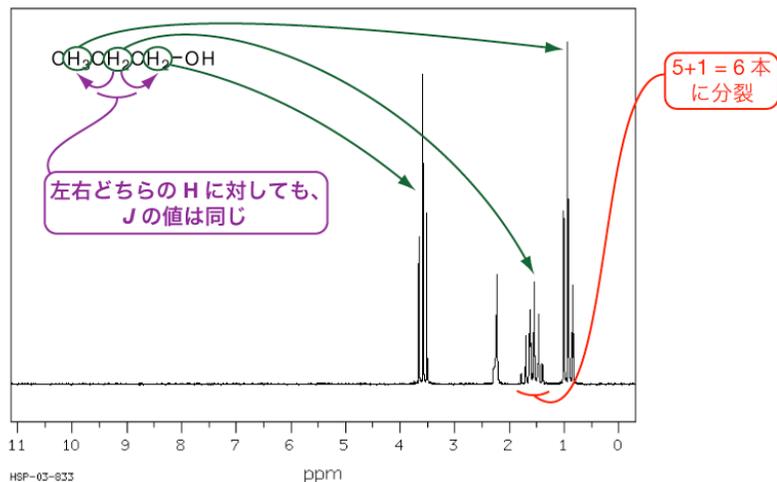
(d) カップリング定数 (J) について

(i) 基本ルール (例外あり)

- ① ある H が J の等しい m 個の H と隣接した場合、ピークは $m+1$ 本に分裂する。(各ピークの積分比はテキスト p 74 を参照)

注：必ずしも磁氣的等価である必要はない。

例 1-propanol



- ② ある H が互いに J の異なる m 個の H と n 個の H と隣接した場合、ピークは $(m+1) \times (n+1)$ 本に分裂する。

解析には簡単なシミュレーションをすべきである。(テキスト p 74 参照)

- ③ カップリングしている H 同士は同じ J 値を持つ。

J 値を算出することにより、隣接している H を決定できる。

(ii) Karplus の式 (テキスト p 103, 図 3.34)

ビシナルカップリング 3J と二面角 ϕ との関係を示す経験的な式

$$^3J = 8.5 \cdot \cos^2 \phi - 0.28 \quad (0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ)$$

$$= 9.5 \cdot \cos^2 \phi - 0.28 \quad (90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ)$$

(iii) 代表的なカップリング定数

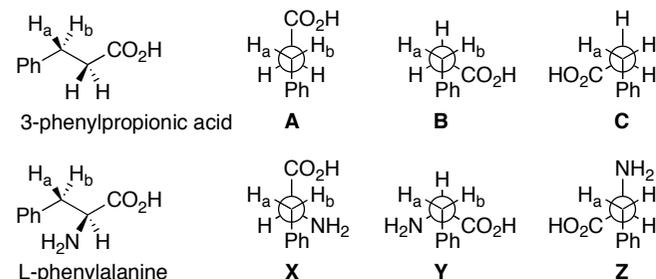
表 A-3 プロトン-プロトンスピン結合定数

構造	J_{AB} (Hz)	構造	J_{AB} (Hz)
$\begin{array}{c} H_A \\ \\ -C-H_B \\ \\ H_A \ H_A \\ \\ -C-C- \\ \end{array}$	10-15	$\begin{array}{c} H_A \ H_B \\ \quad \\ -C-C=C- \\ \\ H_A \ H_B \\ \\ \text{Benzene ring} \end{array}$	0-3
$\begin{array}{c} H_A \ H_A \\ \quad \\ -C-C- \\ \end{array}$	5-8	$\begin{array}{c} H_A \\ \\ \text{Benzene ring} \\ \\ H_B \end{array}$	6-10
$H_A \backslash C = C / H_B$	7-10	$\begin{array}{c} H_A \\ \\ \text{Benzene ring} \\ \\ H_B \end{array}$	0-3
$H_A \backslash C = C / H_B$	12-18	$\begin{array}{c} H_A \\ \\ \text{Benzene ring} \\ \\ H_B \end{array}$	0-1

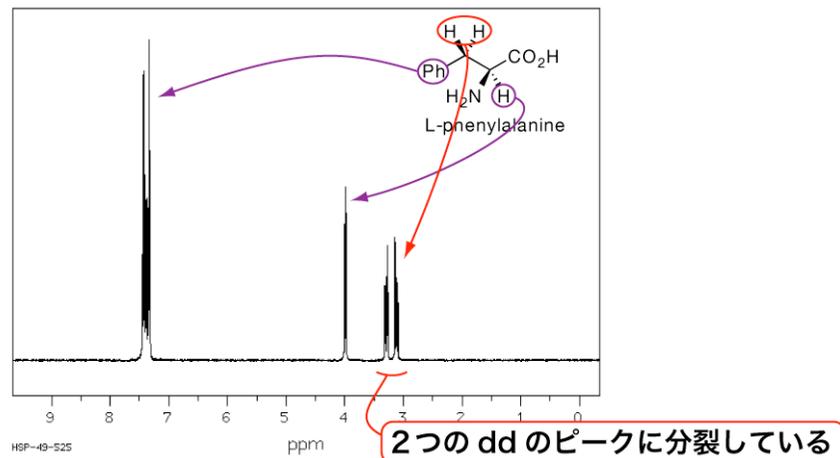
- ・ジェミナルカップリング ($^2J_{H-H}$) ... 同じ炭素上の H とのカップリング
- ・ビシナルカップリング ($^3J_{H-H}$) ... 隣接炭素上の H とのカップリング

(e) ジアステレオトピックな基

不斉炭素原子に隣接する等価に見える置換基は、実は非等価である。



- ・不斉炭素なし H_a と H_b を入れ替えても同じ配座 (A) or 別の配座 (B, C)
⇒ H_a, H_b は同一のピーク
- ・不斉炭素あり H_a と H_b を入れ替えると異なるものになる (X, Y, Z)
⇒ H_a, H_b は異なるピーク



(f) ^1H NMR データの記載例

Methyl (Z)-2-(N-Acetylamino)-3-(dimethylhexylsiloxy)-2-butenolate (2a). A solution of methyl 2-(N-acetylamino)-3-ketobutanoate (346 mg, 2.0 mmol) in THF (3.0 mL) was added to a suspension of NaH (52.8 mg, 2.2 mmol) in THF (4.0 mL) at -78°C . After 1 h of stirring at 0°C , dimethylhexylsilyl chloride (395 mg, 2.2 mmol) was added to the mixture at -78°C . After 1 h of stirring at room temperature, the mixture was filtered through Celite pad and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash column chromatography (*n*-hexane/AcOEt = 1/1), giving 461 mg (73%) of **2a**: white solid; mp $64-65^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 0.26 and 0.27 (a pair of s, 6 H), 0.90 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 0.91 (s, 6 H), 1.69 (septet, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 2.04 and 1.85 (a pair of s, 3 H), 2.29 and 2.40 (a pair of s, 3 H), 3.73 (s, 3 H), 6.42 and 6.03 (a pair of br s, 1 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -1.7, 18.4, 19.7 and 19.8 (a pair of s), 20.1 and 20.9 (a pair of s), 23.0, 25.1, 33.8, 51.7, 111.0, 158.5, 166.2, 168.5; IR (KBr) 3240, 1724, 1660 cm^{-1} , Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Si}$: C, 57.11; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 56.89; H, 9.38; N, 4.29.

H の数

カップリング定数 (Hz 単位)

分裂のパターン

化学シフト (ppm 単位)

分裂パターンの表記法 (テキスト p 74, 表 3.2 参照)

d ... doublet, t ... triplet, q ... quartet, dd ... double doublet, dt ... double triplet
ddd, ddt などもあり (但し、td は間違い)