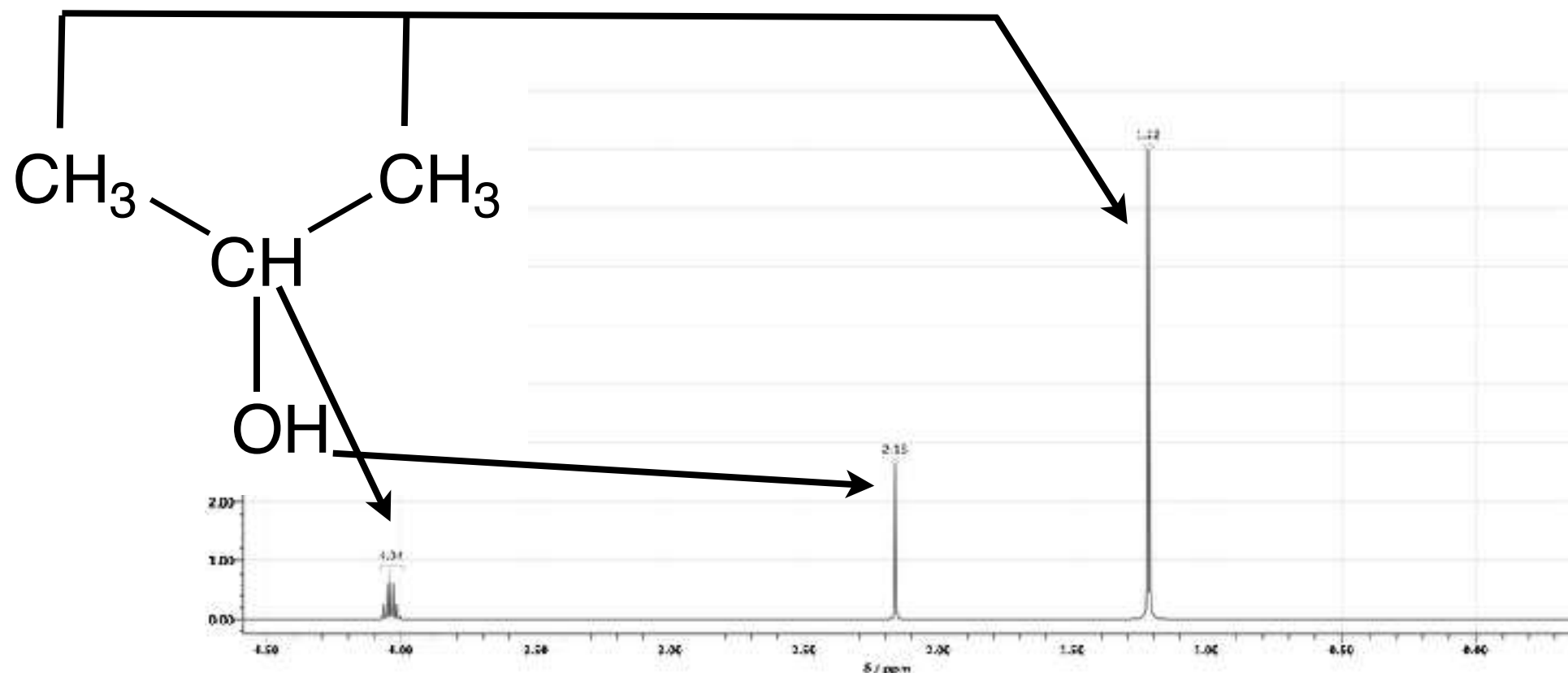


前回のレポート

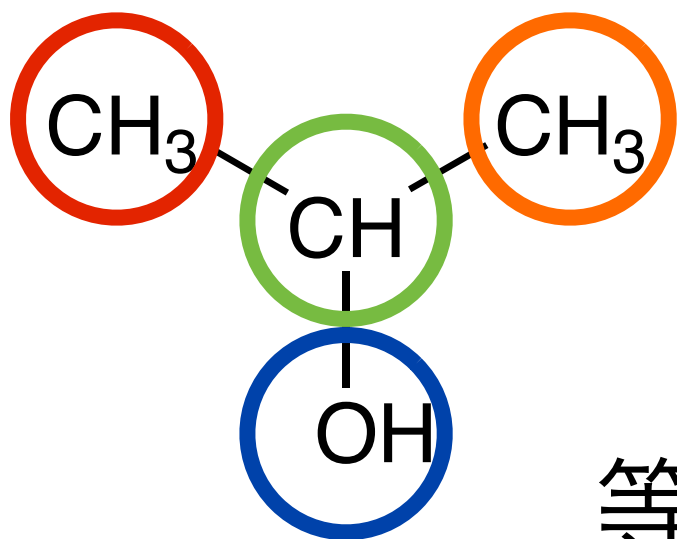
2-プロパノールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは何種類のピークが観測されるか？理由とともに答えよ。

2-propanol

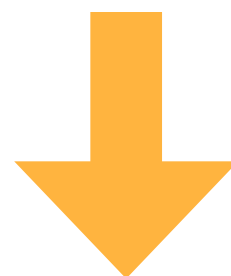
3種が正解



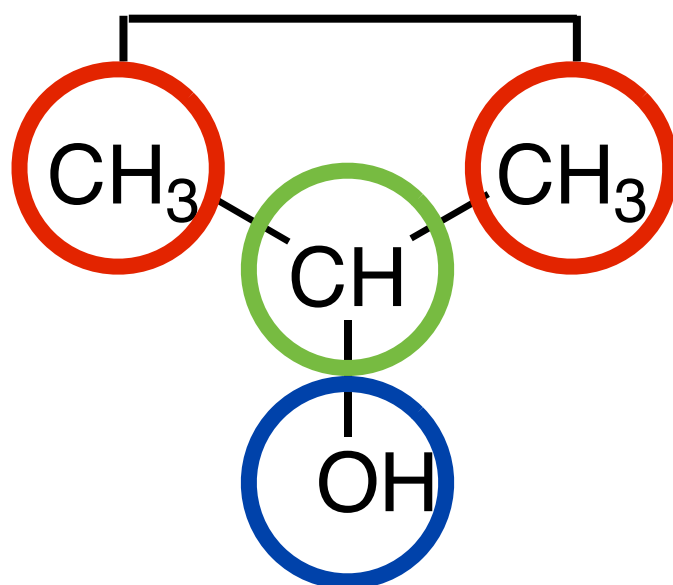
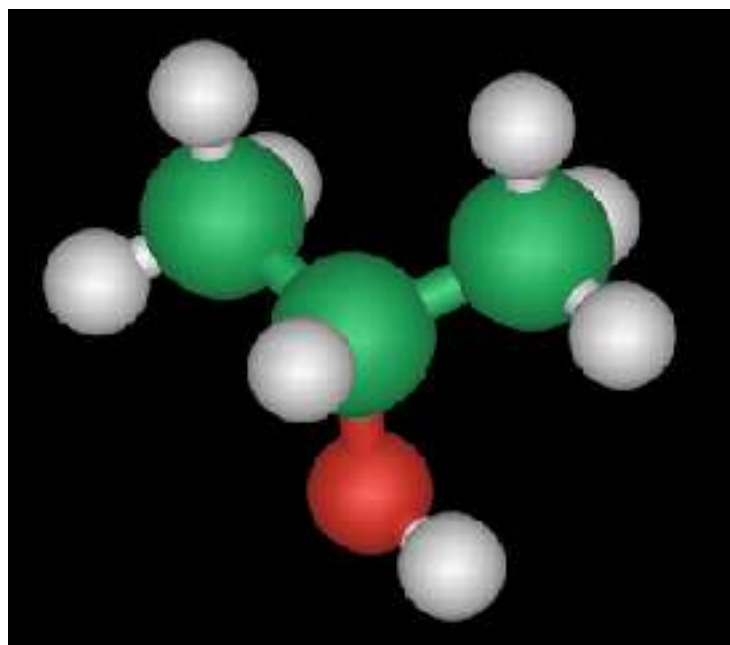
2-propanol



4ヶ所に水素が付いている



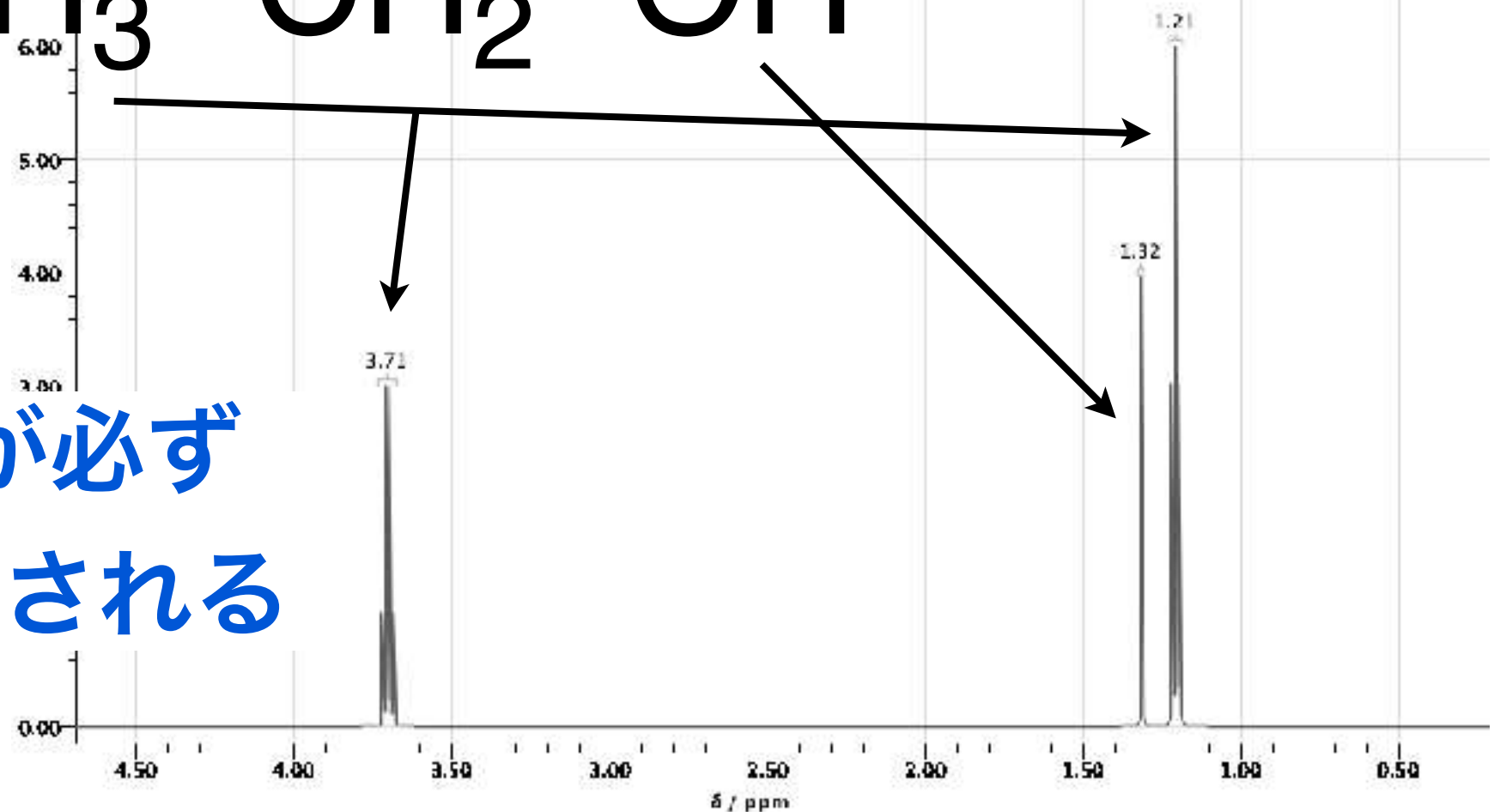
等価な水素の組み合わせは存在する？



NMRってどんな測定？

分子を構成する原子を区別して
見るることができる測定

例：エタノールの ^1H -NMRスペクトル



全ての水素が必ず
どこかに観測される

超伝導マグネット

分光計



山形大学工学部のNMR装置 (ECX-400)

山形大工学部には ^1H の共鳴周波数が
400MHz (2台)、500MHz、600MHzのものが有る



こんな試料管を使う
(直径5mm)

あとは試料管を装置に
入れてPCでの制御

装置の概略図

一定の磁場下で様々な周波数の
ラジオ波をあてて測定
(昔は周波数一定で
磁場を掃引していた)

超伝導マグネット

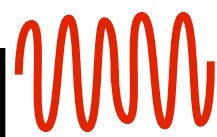
サンプル管

プローブ

電磁波パルスの照射と
NMR信号の検出

ラジオ波を発生

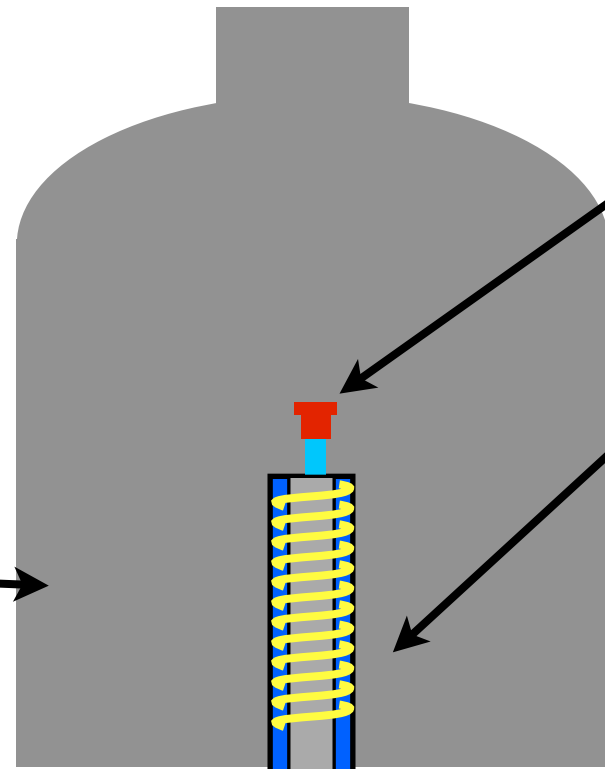
高周波
発振器



ゲート

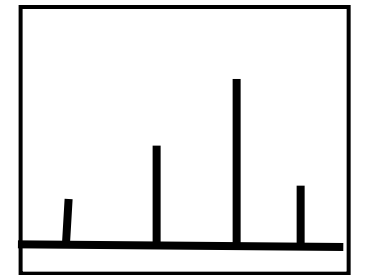


矩形パルスに
変換



増幅器
など

NMRスペクトル



PC

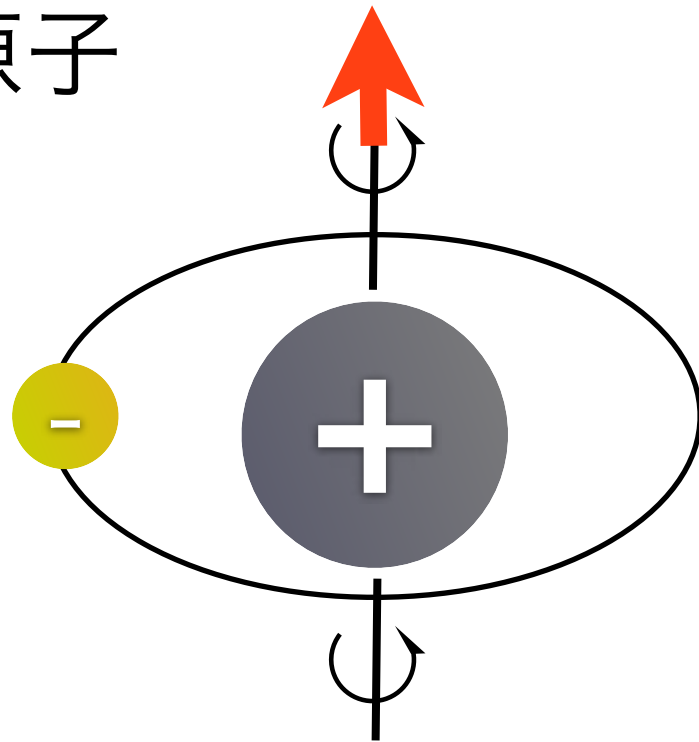
フーリエ変換

NMRの原理は？

p.440

「核スピンのエネルギー吸収・放出挙動」 (核磁気共鳴) を見る測定

原子



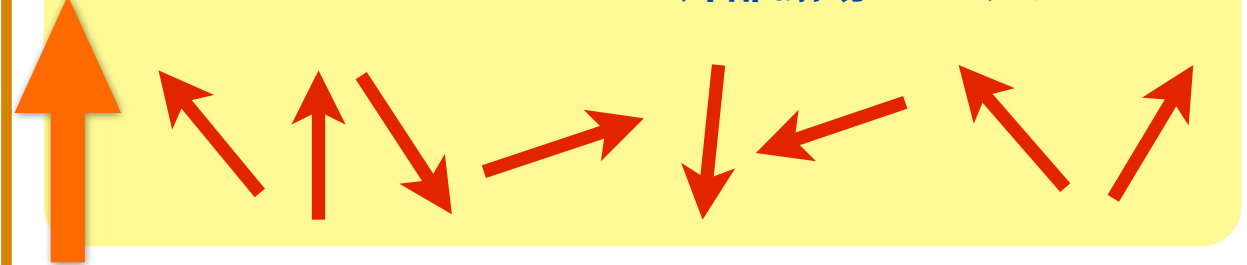
電子が回っているので磁場が発生



磁石と見なすことができる

外部磁場がない場合

外部磁場をかけると・・・



スピンの向きは
ランダム

核スピンの向きが磁場と平行（同方向）か
逆平行（正反対）に整列する（ゼーマン分裂）

核スピンの向きが磁場と同方向の方が有利（エネルギー準位が低い）なので少しだけ（ ^1H で0.001～0.01%位）多くなる（ボルツマン分布に従う）。核が共鳴する周波数のラジオ波をかけてスピン反転させ、その数を同じにする（核磁気共鳴）

これに必要なエネルギー量などを観測している

原理はわからなくても測定はできるので一応問題ない

陽子数か中性子数が奇数の核

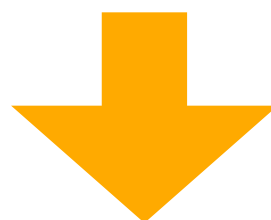
原子番号	質量数	スピン量子数	例	観測できる
偶	偶	ゼロ	^{12}C , ^{16}O	X
偶	奇	半整数	^{13}C , ^{17}O	○
奇	偶	整数	^2H , ^{14}N	○
奇	奇	半整数	^1H , ^{19}F , ^{31}P	○

有機化学で一般的に用いられるのはスピン量子数が $1/2$ の核（スピン量子数 $>1/2$ の核はスペクトルが複雑だったり、線幅が広がったりする）

スペクトルとピーク

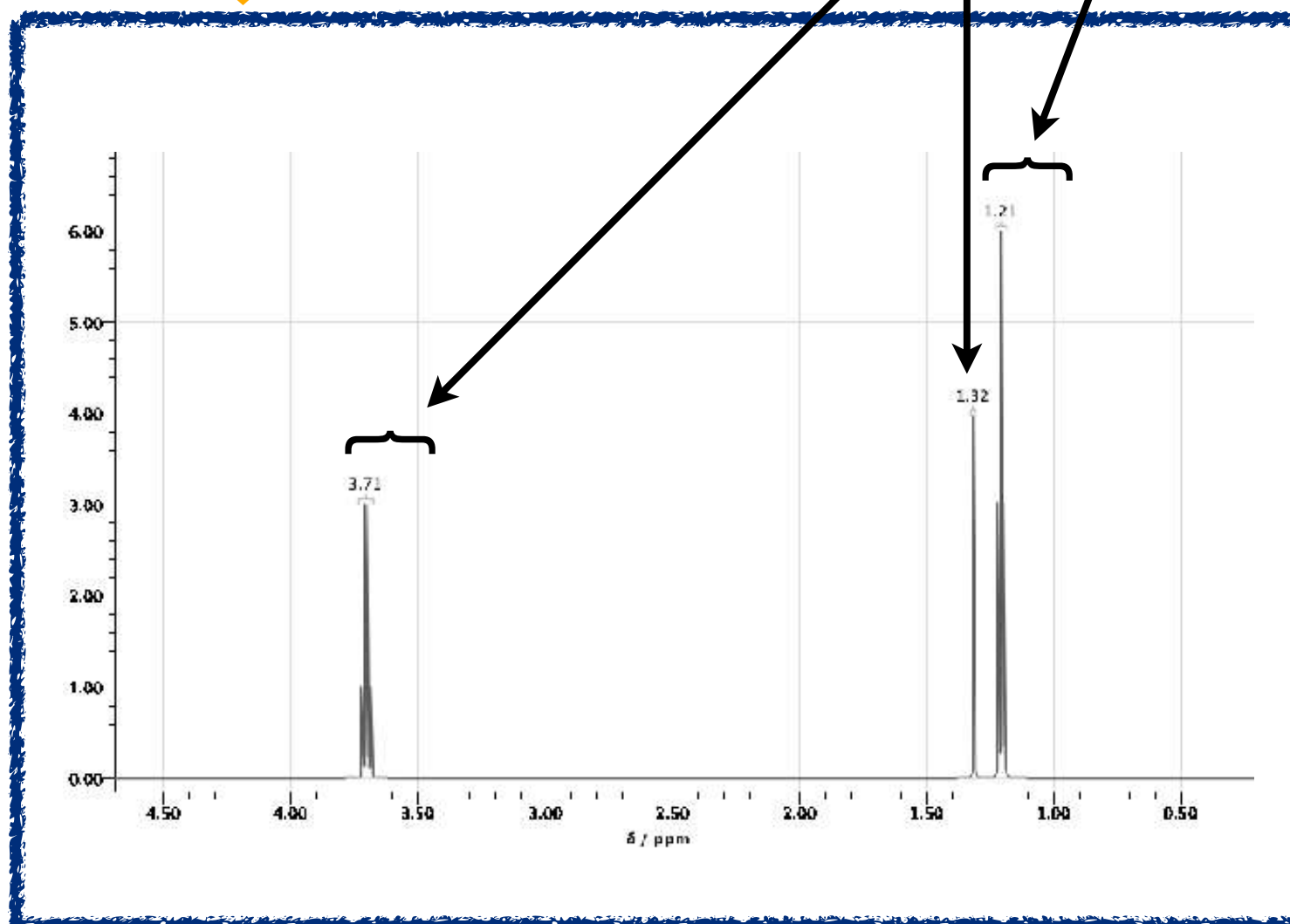
NMRにおけるスペクトルとは

ラジオ波の吸収・放出挙動を
図示したもの



NMRにおける ピーク (シグナル) とは

つまり
この図全体



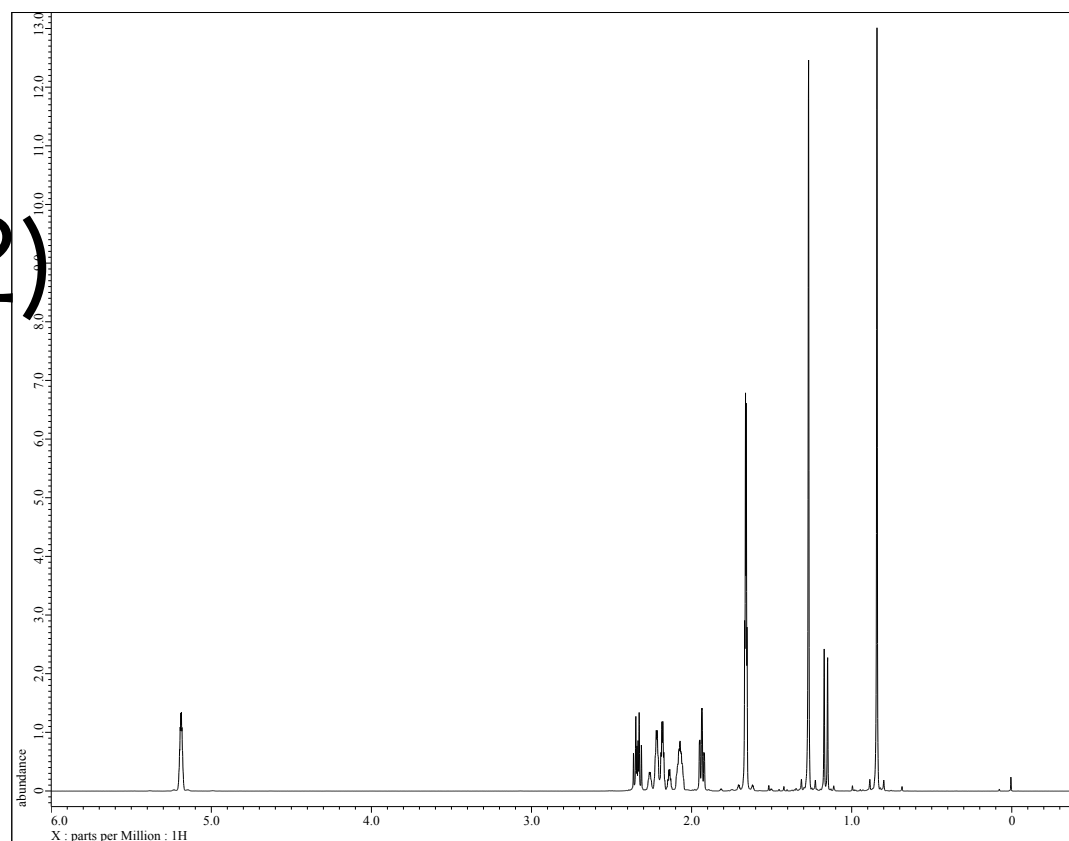
共鳴に由来する
線 (共鳴線)

^1H および ^{13}C -NMRスペクトルの例

α -ピネン in CDCl_3

^1H
(スピン量子数 $1/2$)

測定時間：1分程度
(準備入れると5分くらい)



化学シフト範囲

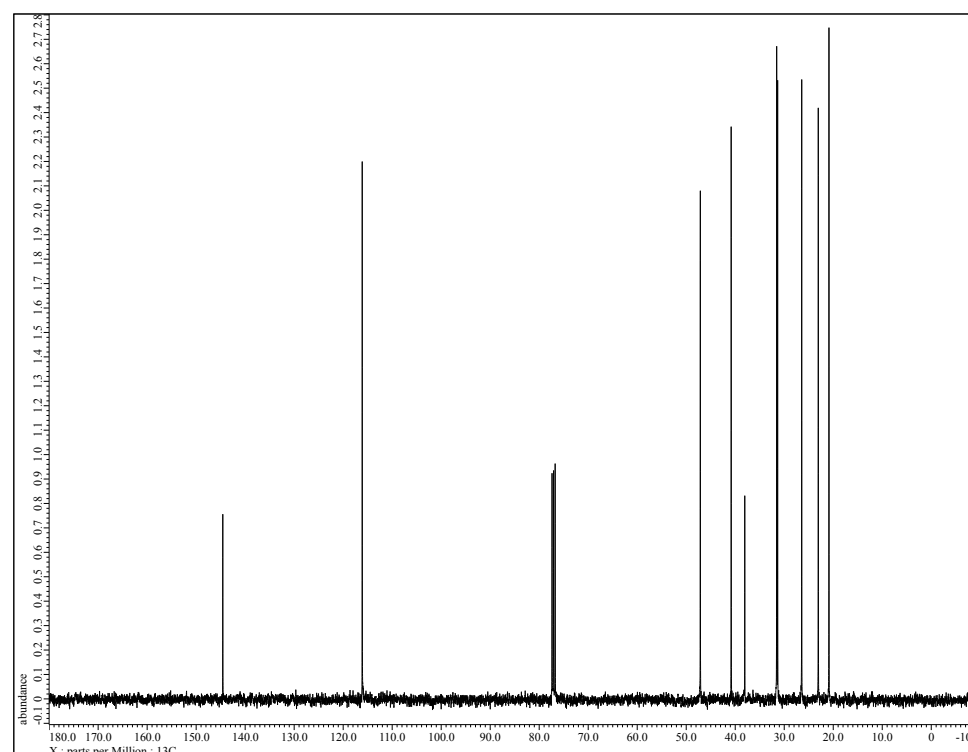
0~15ppm

天然存在比

99.984%

^{13}C
(スピン量子数 $1/2$)

測定時間：5分~1日
(単純な低分子で濃度を上げられれば、5-10分。高分子だと1日以上のこと)



化学シフト範囲

0~220ppm

天然存在比

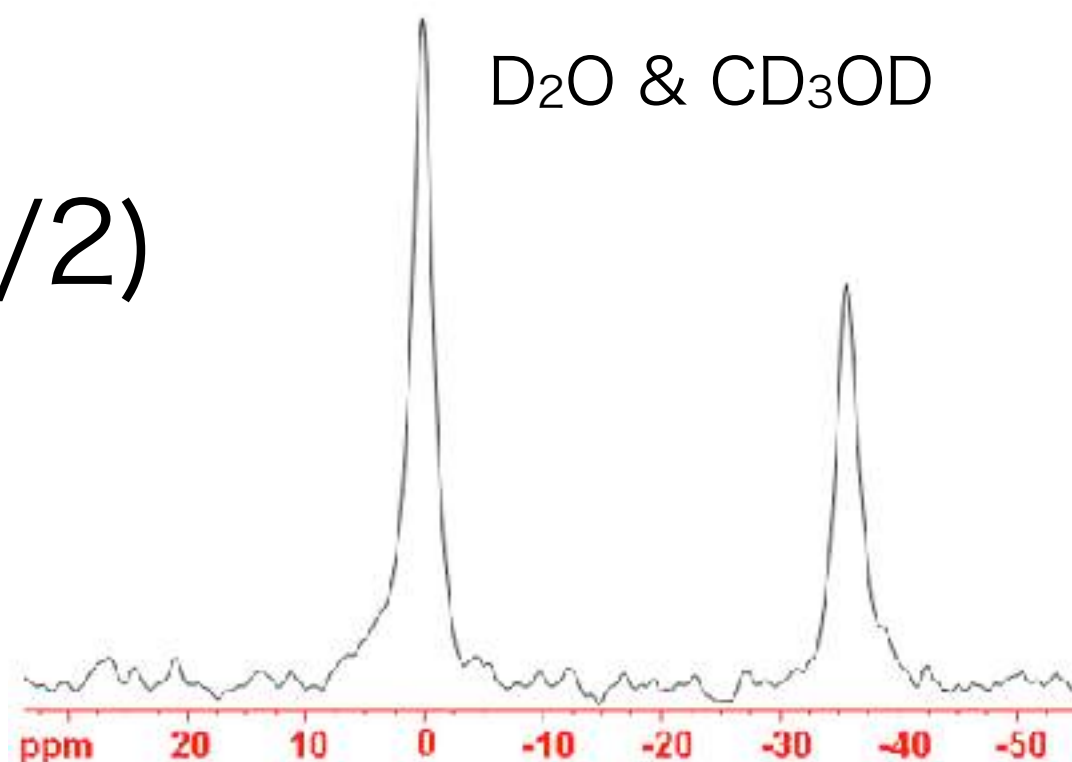
1.11%

相対感度 (対 ^1H)

1.59×10^{-2}

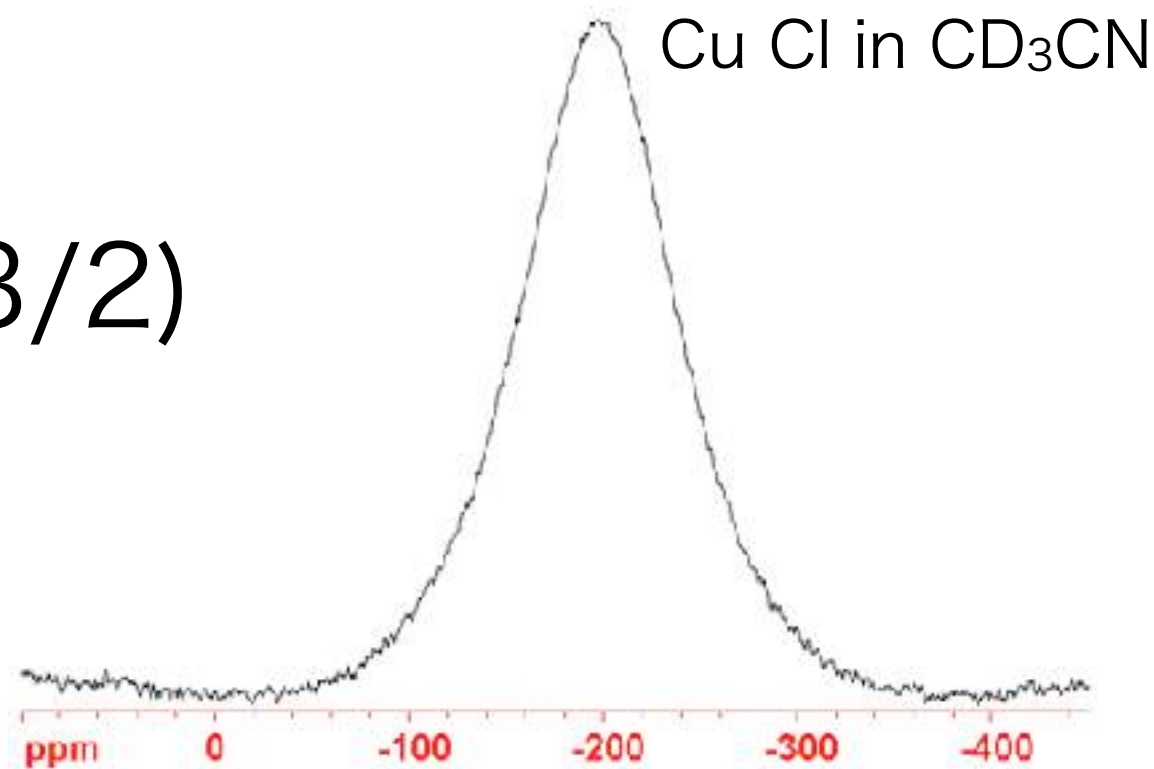
その他の核のNMRスペクトルの例

^{17}O
(スピン量子数 $5/2$)



化学シフト範囲
-40~1120ppm
天然存在比
0.038%
相対感度 (対 ^1H)
 1.11×10^{-5}

^{63}Cu
(スピン量子数 $3/2$)



化学シフト範囲
-300~800ppm
天然存在比
69.7%
相対感度 (対 ^1H)
 6.50×10^{-2}

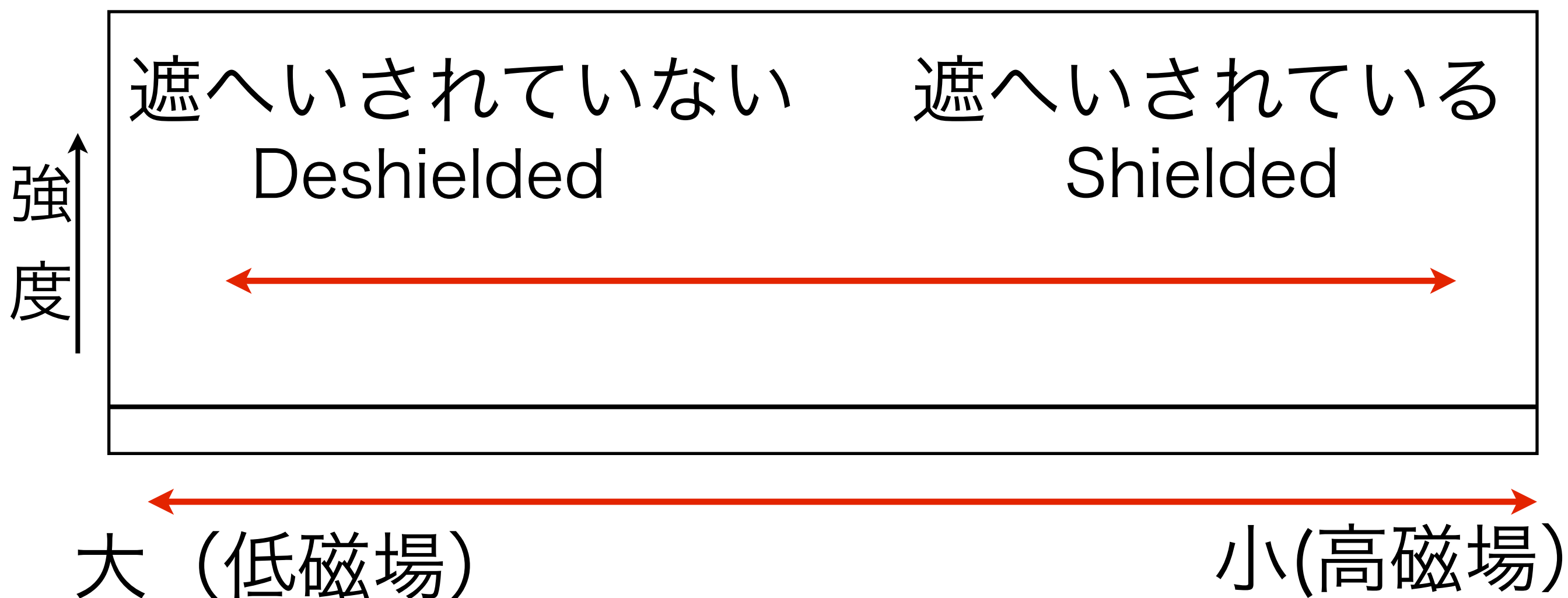
NMRスペクトルのパラメーター

- 化学シフト（ケミカルシフト） p.445
- 積分比（面積比のこと） p.449
- カップリング（スピンスピン分裂） p.450

^1H -NMRスペクトルでは全てのパラメーターが重要
 ^{13}C -NMRスペクトルでは主にケミカルシフトのみ

化学シフトとは？ (p.445)

ある核がどのような化学的環境にいるかを示す値

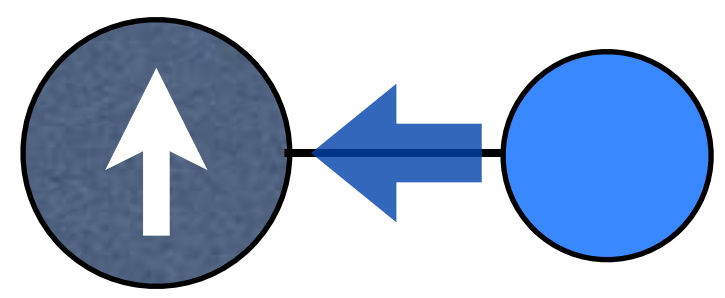


化学シフト (一般にppmで表示)

電気陰性度と遮へいの関係

観測する核

隣接する核

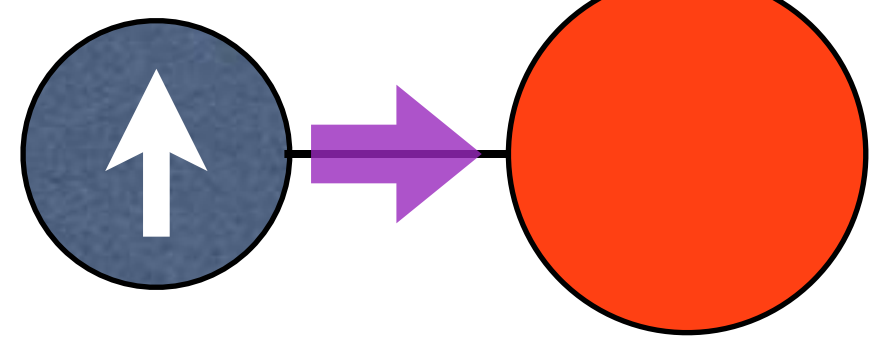
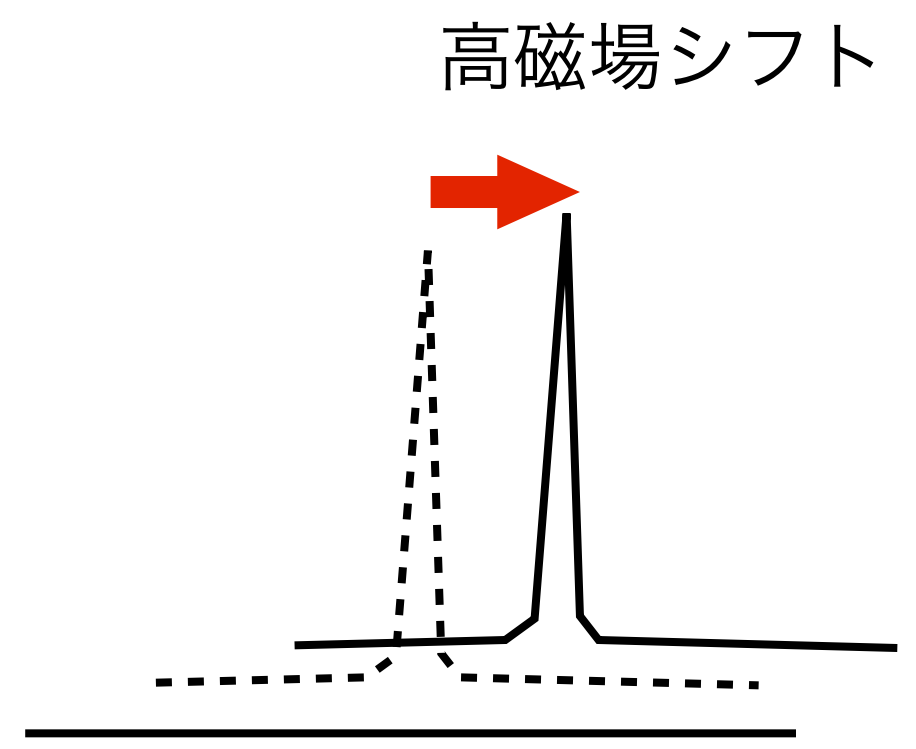


電気陰性度が小さい場合

電子密度が上昇



磁気の影響を受けにくい

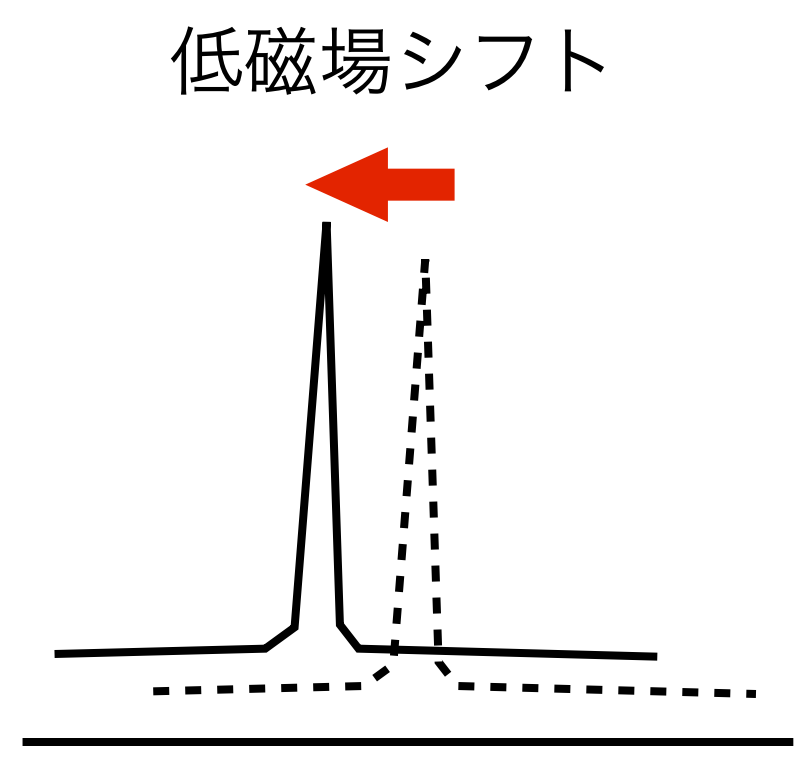


電気陰性度が大きい場合

電子密度が低下



磁気の影響を受けやすい



化学シフトの δ 値とは (p.446)

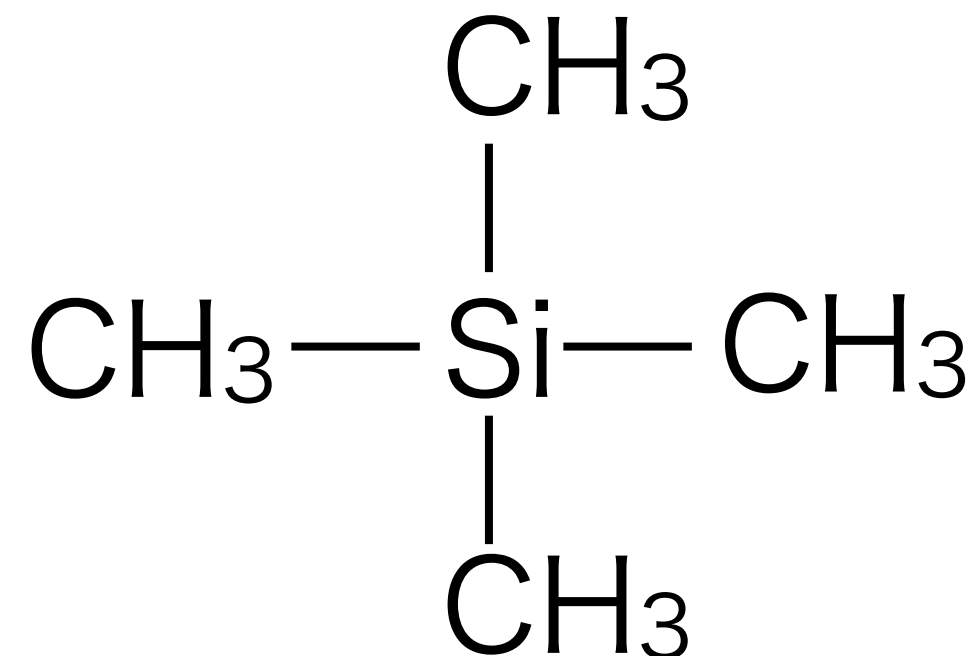
基準物質：テトラメチルシラン (TMS)

これを0ppmとする

電子供与性が高いケイ素のため

一般的な有機化合物より

高磁場に観測される (邪魔にならない)



個別の共鳴周波数を求めるのではなく、TMSとの差を測定

$$\delta (\text{ppm}) = \frac{\text{観測された化学シフト (TMSからのHz数)}}{\text{分光器の振動数 (MHz)}}$$

δ 値の良いところ (p.446)

δ 値で表されるケミカルシフトは、

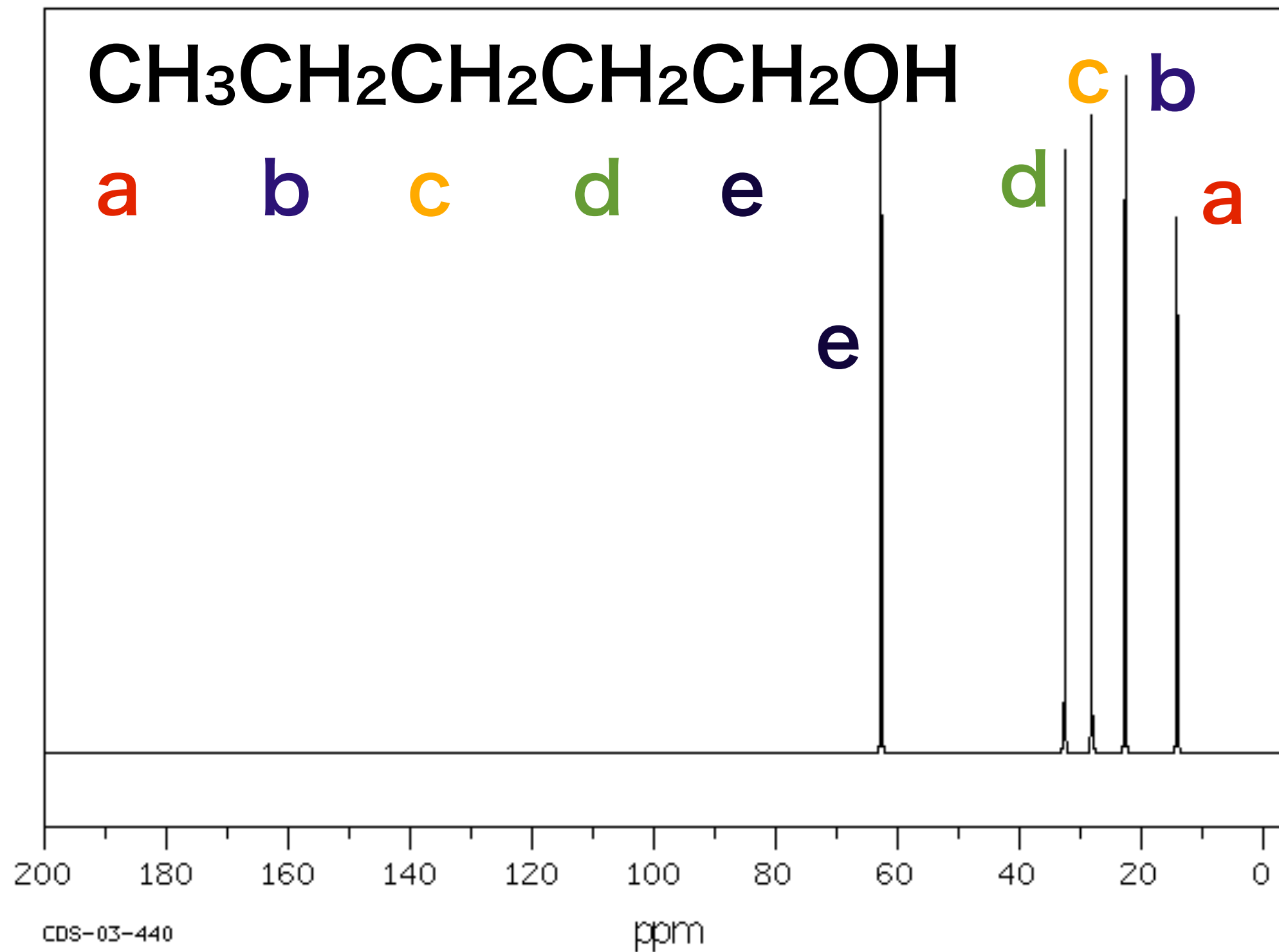
分光器の振動数に関わりなく一定

つまりどの装置で測っても一緒

例題	CHCl ₃ のシグナル	
	共鳴周波数 (Hz)	δ (ppm)
200MHzの装置	1454	$1454 \div 200$ $= 7.27$
400MHzの装置	7.27×400 $= 2908$	7.27

^{13}C -NMRスペクトルの例 (p.461)

1-ペンタノールの ^{13}C -NMRスペクトル



^{13}C -NMRの特徴 1 (p.462)

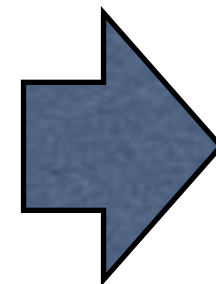
- 一般に等価な炭素の数だけシグナルが観測される (異なる炭素がいくつあるかわかる)
- 各シグナルは一般に分裂がない一本線

として観測される

末尾参考資料のブロードバンドデカップリングという手法のおかげ。分裂したシグナルになるような測定も稀にある

(CF_3 は4本線など例外有り。測定条件により分裂線とすることもできる)

それぞれ別の原子であるが、実質的に環境が同じ原子を
”等価”であると見る



シグナルの数



等価な炭素
 の組数

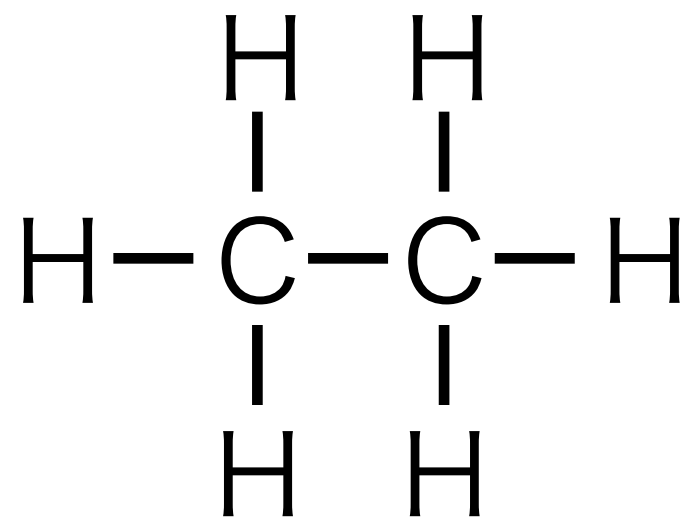
NMRと関係ない等価



違う100円玉だけど価値は等しい

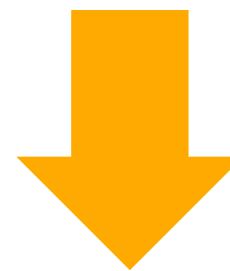
↓
等価

簡単な例

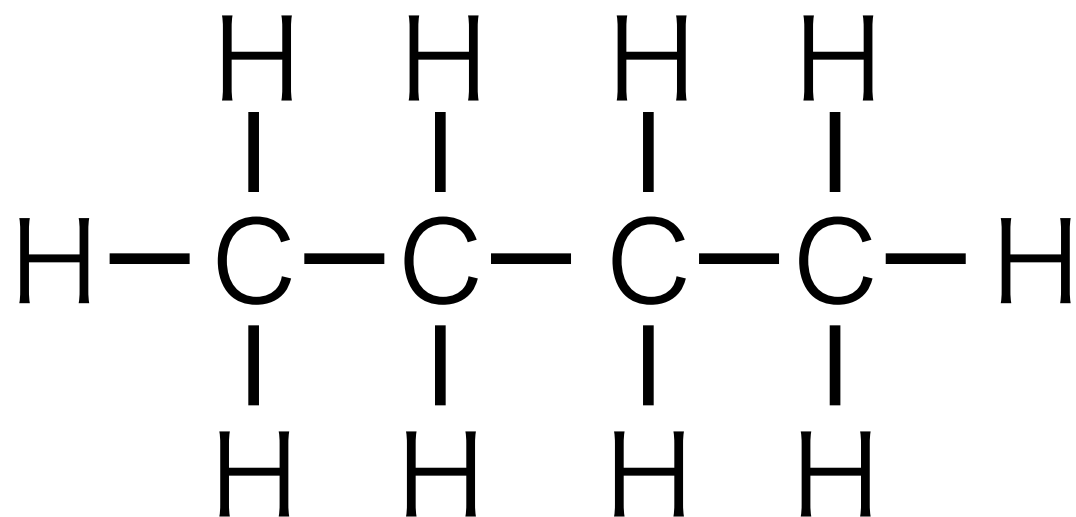


エタン

2つの炭素はそれぞれ別の原子



環境は同じなので**等価**

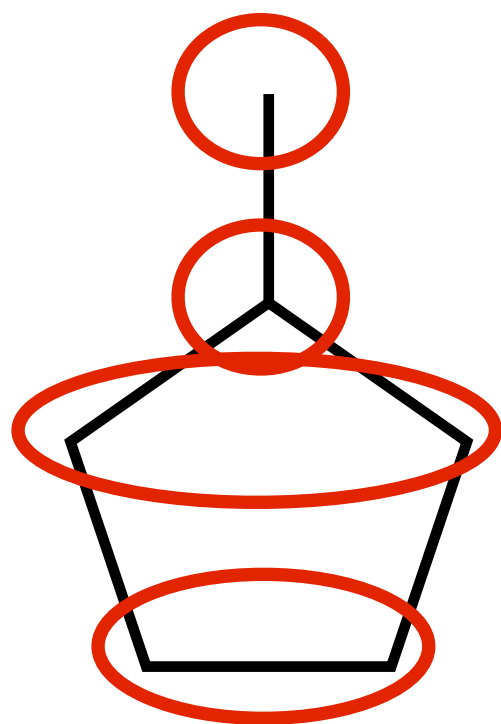


ブタンではどうなる？

問題13・17

^{13}C NMRスペクトルのシグナル数は？

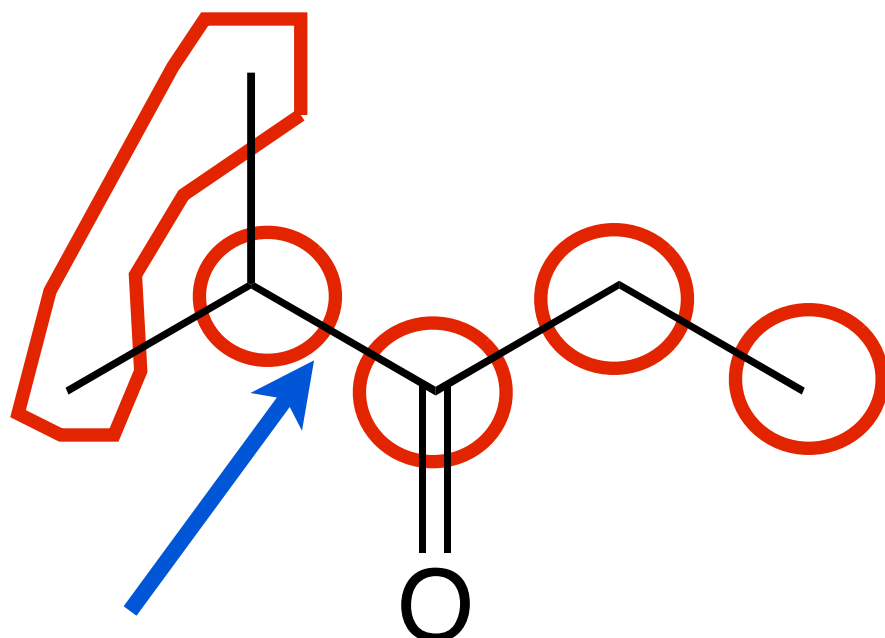
(a) メチルシクロペンタン



合計4本

問題13・17

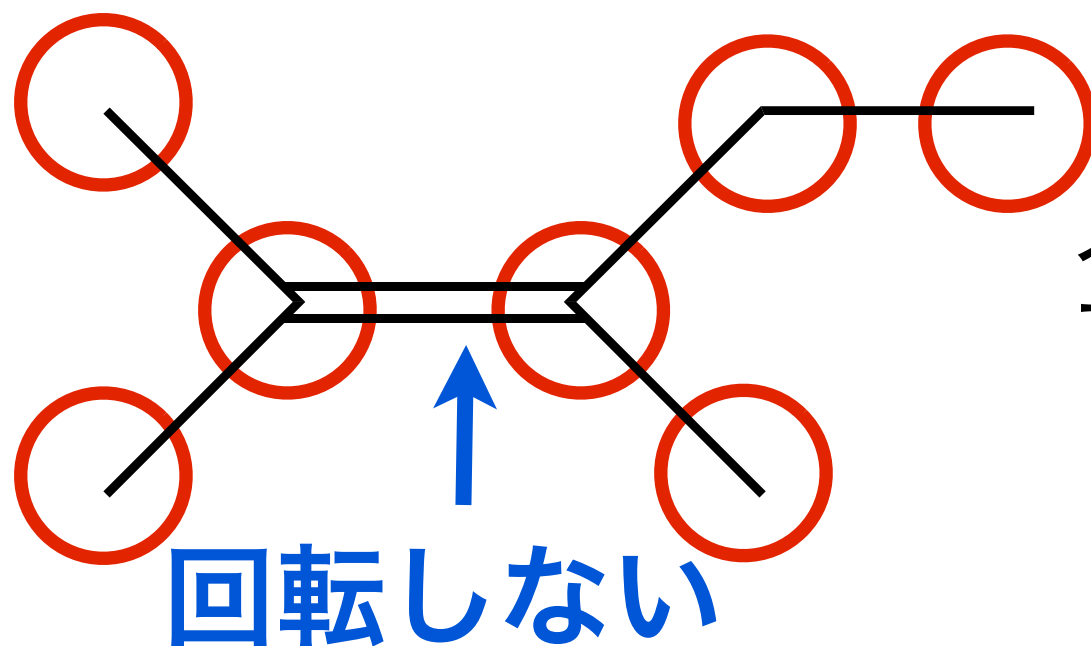
(e) エチルイソプロピルケトン



合計5本

自由に回転

(f) 2,3-ジメチル-2-ペンテン

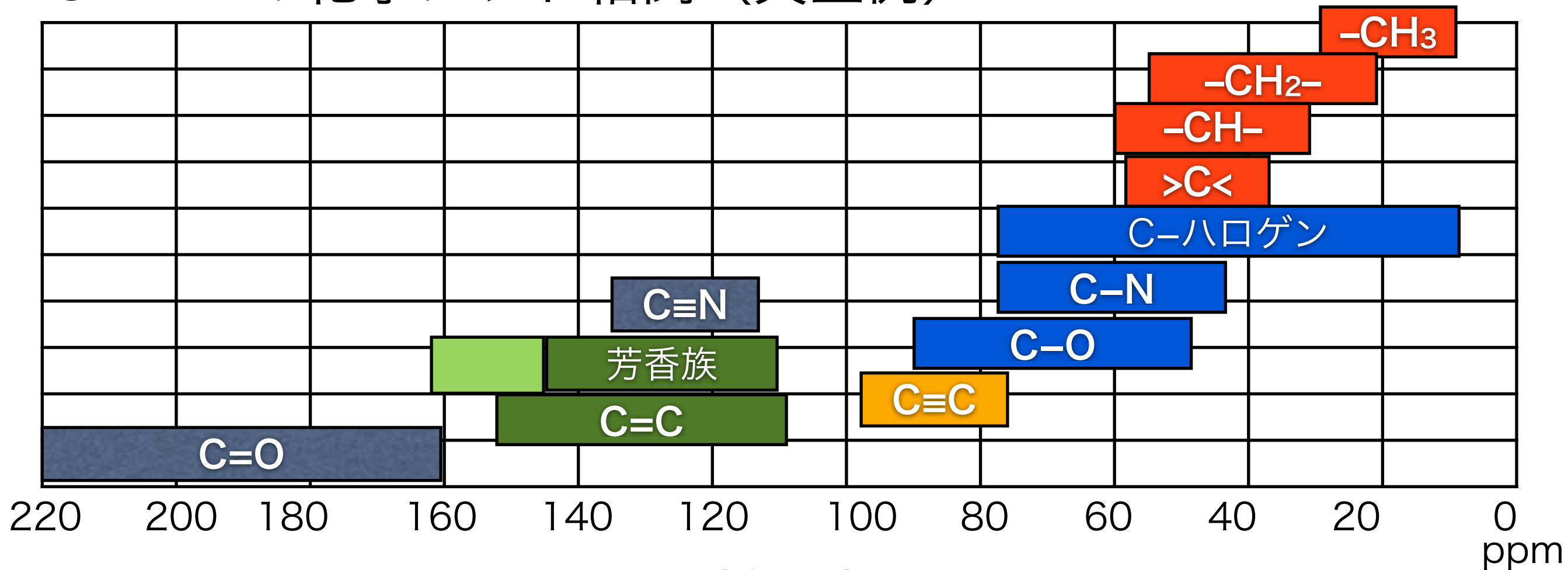
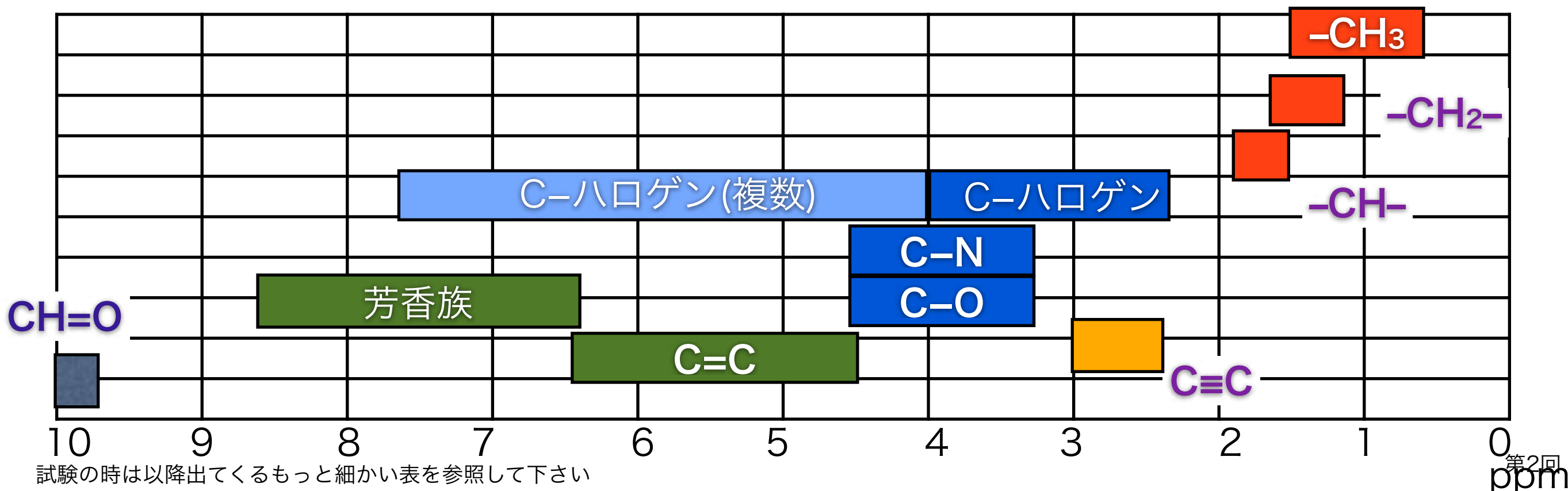


全てのメチル基は非等価

合計7種類

^{13}C -NMRの特徴 2 (p.463)

- ほとんどのシグナルは0～220 ppm
に観測される
- 核の電子的な環境が化学シフトに大きく
影響する（他の核でもそうだが・・・）

^{13}C -NMRの化学シフト相関 (典型例) ^1H -NMRの化学シフト相関 (参考)

参考

^{13}C -NMRスペクトルでシグナルが分裂しない理由 (p462)

^1H -NMRなどでシグナルが分裂する理由をまだ勉強していないのでわかりにくいですが、NMRシグナルは隣接する原子の核スピンの影響を受けて分裂する(詳細は ^1H のおまけ資料に)。

まず、 ^{13}C はCの100個に1つしかないので、隣り合う確率はほとんどない。従って、 ^{13}C - ^{13}C 間の相互作用は考えなくて良い(^{13}C をわざわざ増やした(エンリッチという)場合は別)。

しかし、 ^{13}C は ^1H と隣接することが多く、この ^{13}C - ^1H 間の相互作用のため、普通に測定すると ^{13}C のシグナルは複雑に分裂する。もともと感度が低い ^{13}C が複雑に分裂すると解析が難しいので、その情報は犠牲にして、シグナルが一本になるように測定する手法が「ブロードバンドデカップリング」。 ^{13}C を測定するためのラジオ波を照射すると同時に、 ^1H が吸収するラジオ波を当てて ^1H のラジオ波吸収を飽和させ、相互作用しなくさせる方法。

^{13}C -NMRスペクトルの感度と共鳴周波数

^{13}C はCの100個に1つしかないので、単純に存在量の少なさから感度が小さくなる。さらに磁気回転比(^{13}C は ^1H の約 $1/4$)が小さいと、感度が下がる。結果的に総合相対感度は 1.77×10^{-4} になる。各核種の共鳴周波数は、 ^1H に対する相対的な磁気回転比をかけるので、 ^{13}C の場合は100MHzになる。