

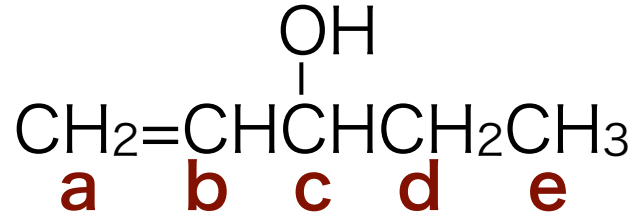
DEPTを考えるコツ

(詳細は先週の資料参照)

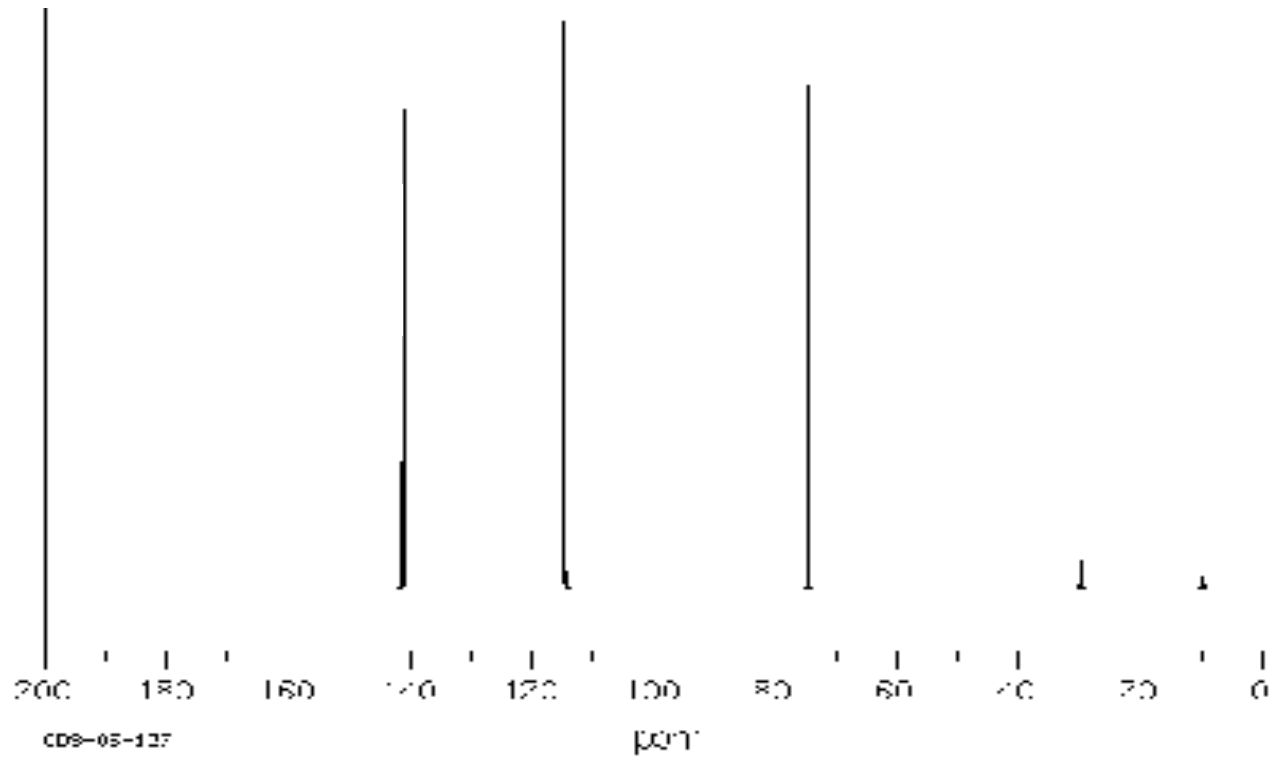
- とにかくCとHだけに着目
- DEPTは「正負」と「出ない」だけに
関するもの（ケミカルシフトには影響
されないなので、何重結合か？とか他の
元素は全く関係ない）

1-penten-3-olの¹³C-NMR

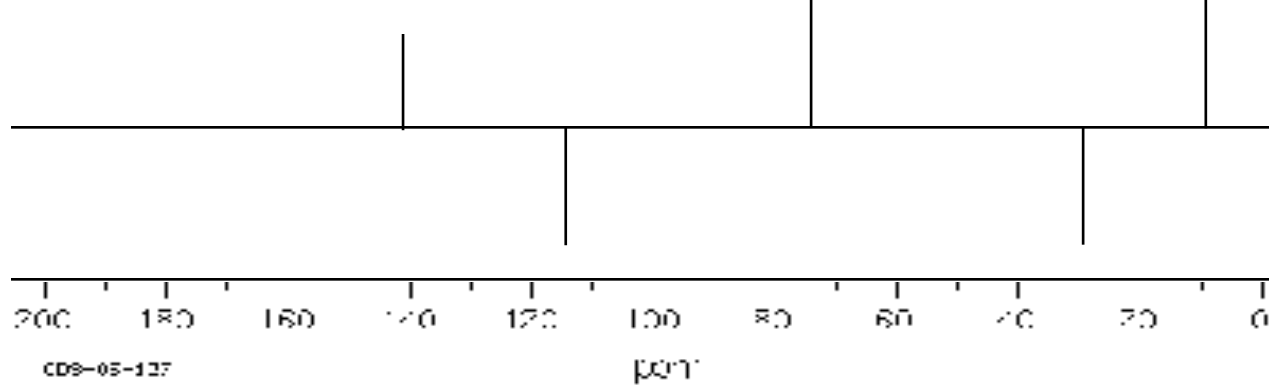
スペクトルのピークを帰属せよ



¹³C-NMRスペクトルはSDBSより
DEPT135スペクトルはこれを元に作成



DEPT135

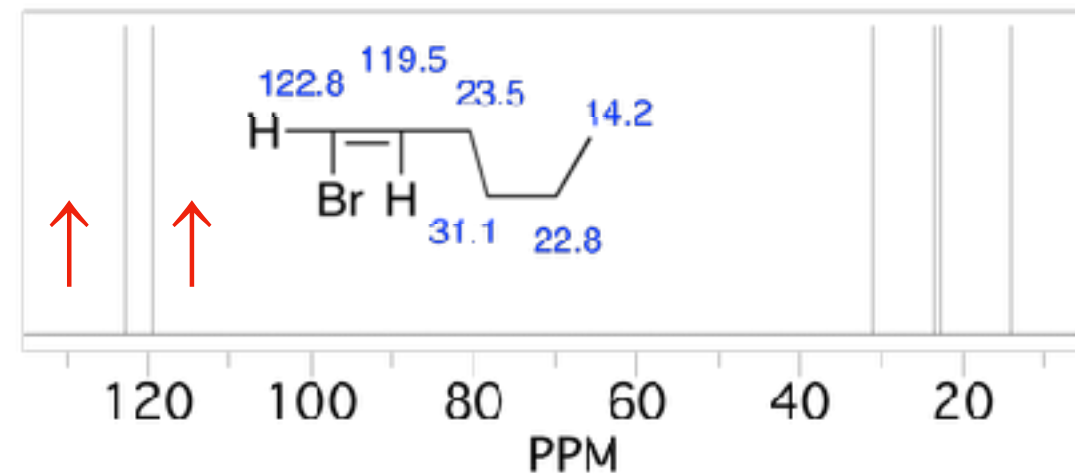
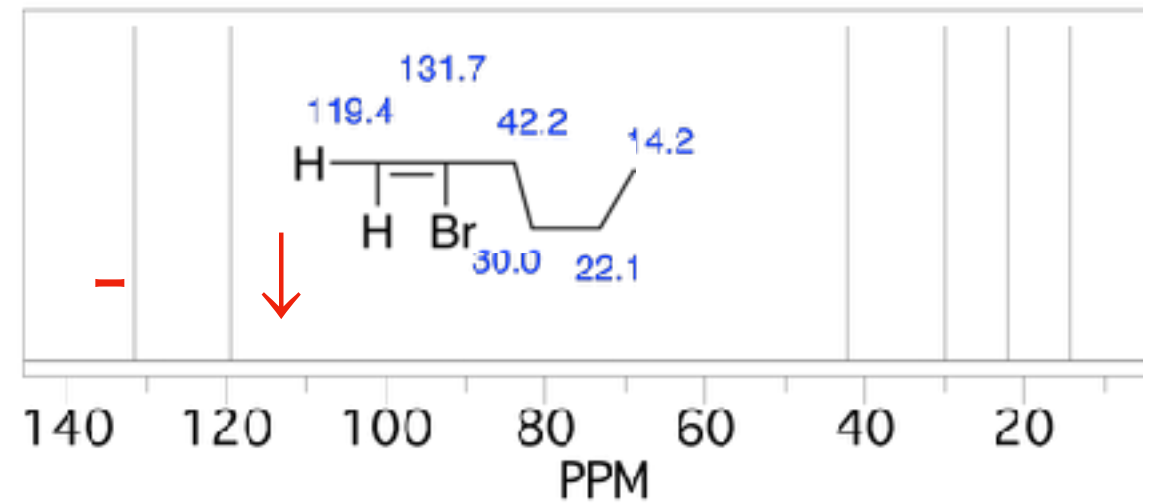
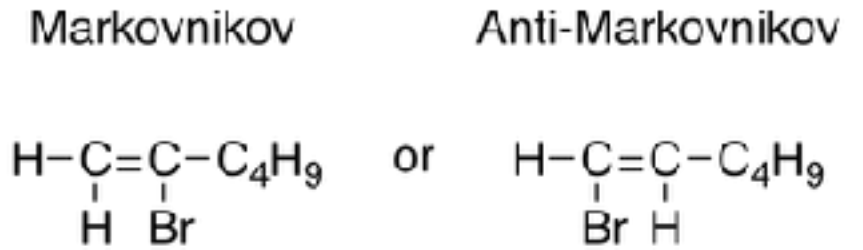
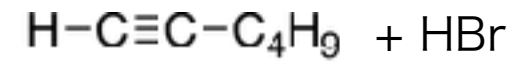


DEPT90で残るピークは？

問題13.23

¹³C(DEPT含む) で
生成物を判定するには？

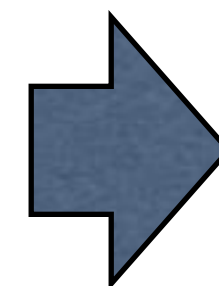
2



C=CをDEPTで判断
(本当は¹Hの方が簡単)

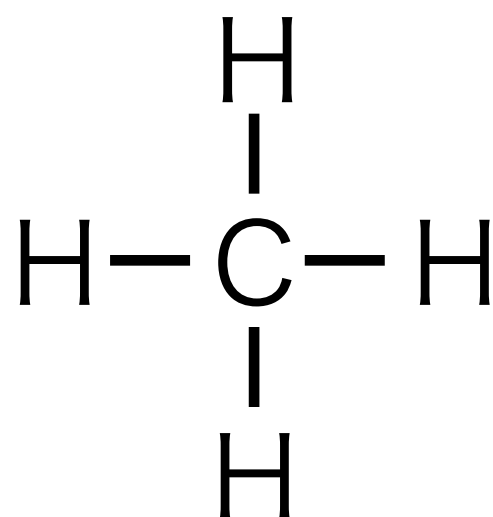
プロトンの等価性 p.454

それぞれ別のプロトンであるが、
実質的に環境が同じものを
"等価"であると見る



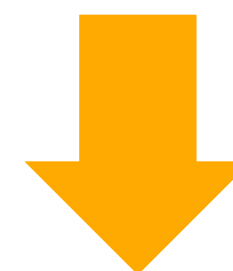
ピークの数
 \wedge
等価なプロトンの
組数

簡単な例

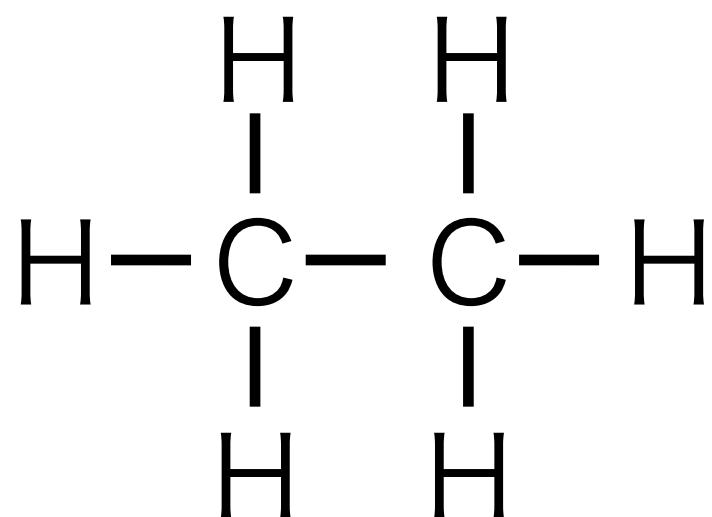


メタン

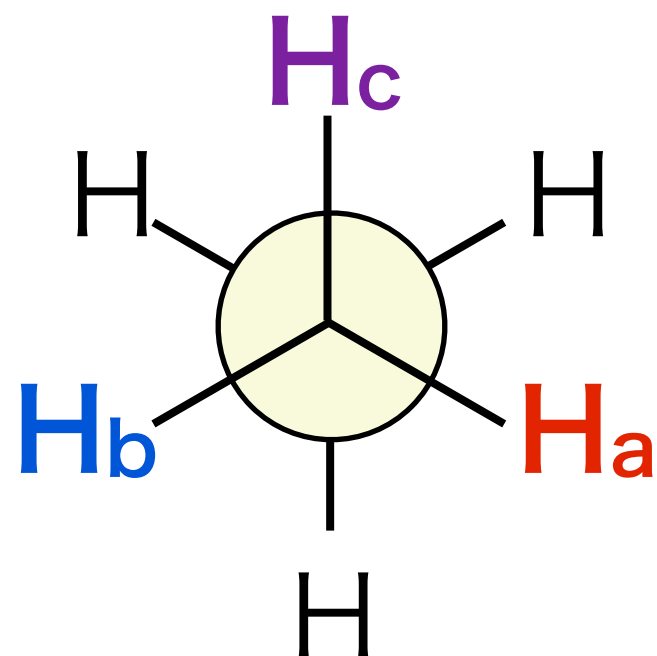
4つの水素はそれぞれ
別の原子



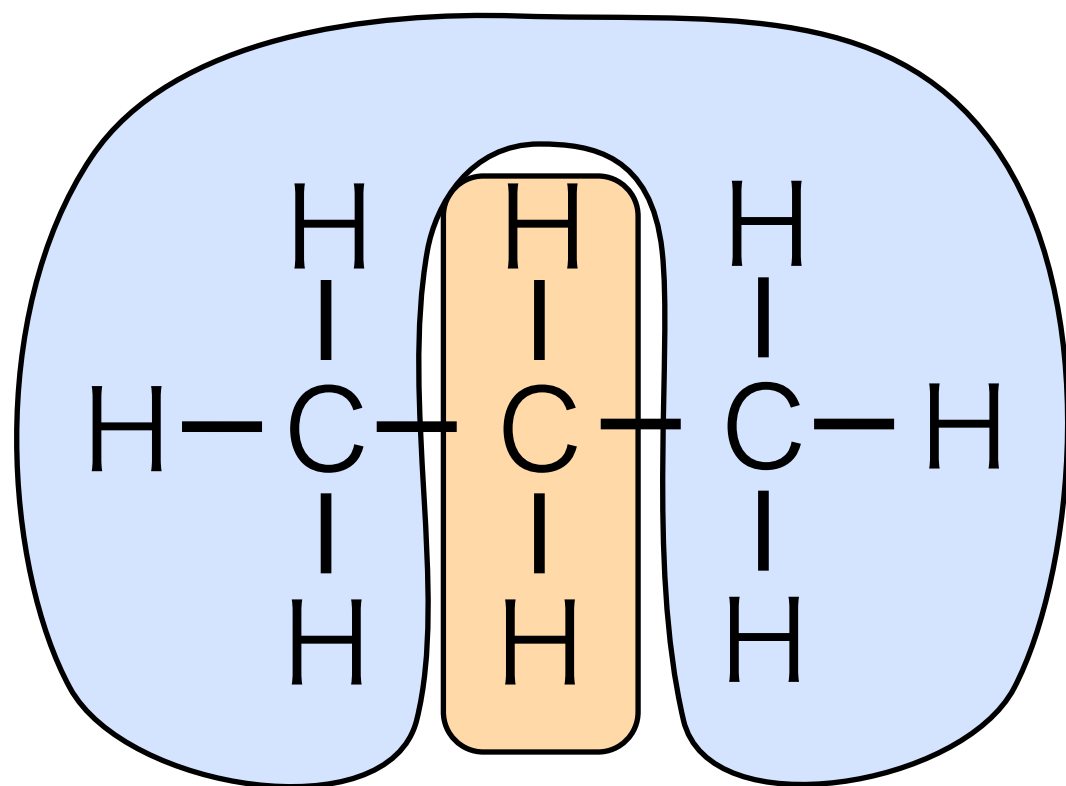
環境は同じなので等価



エタン



6つの水素は等価

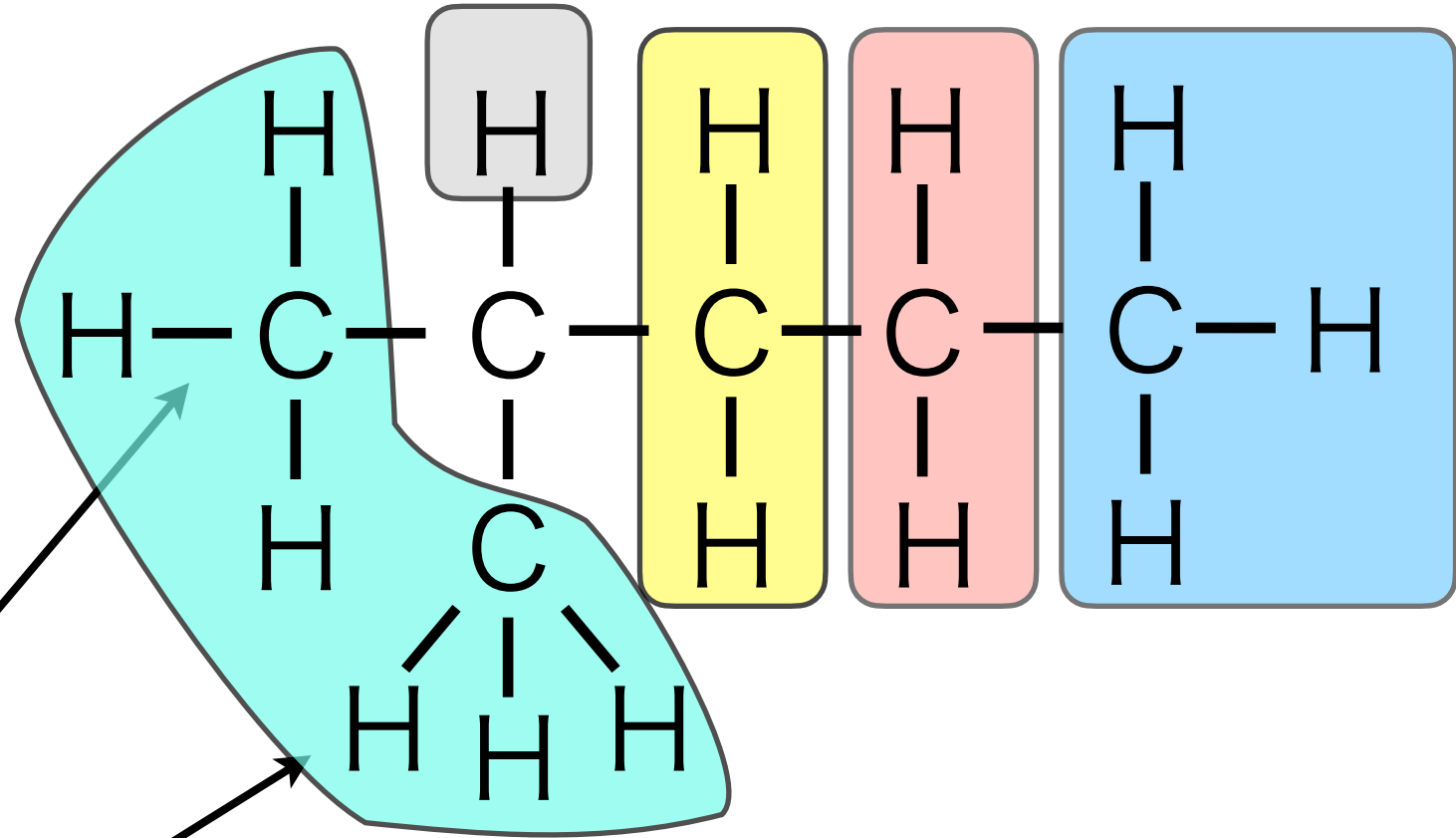


プロパン

青のグループ6個が等価

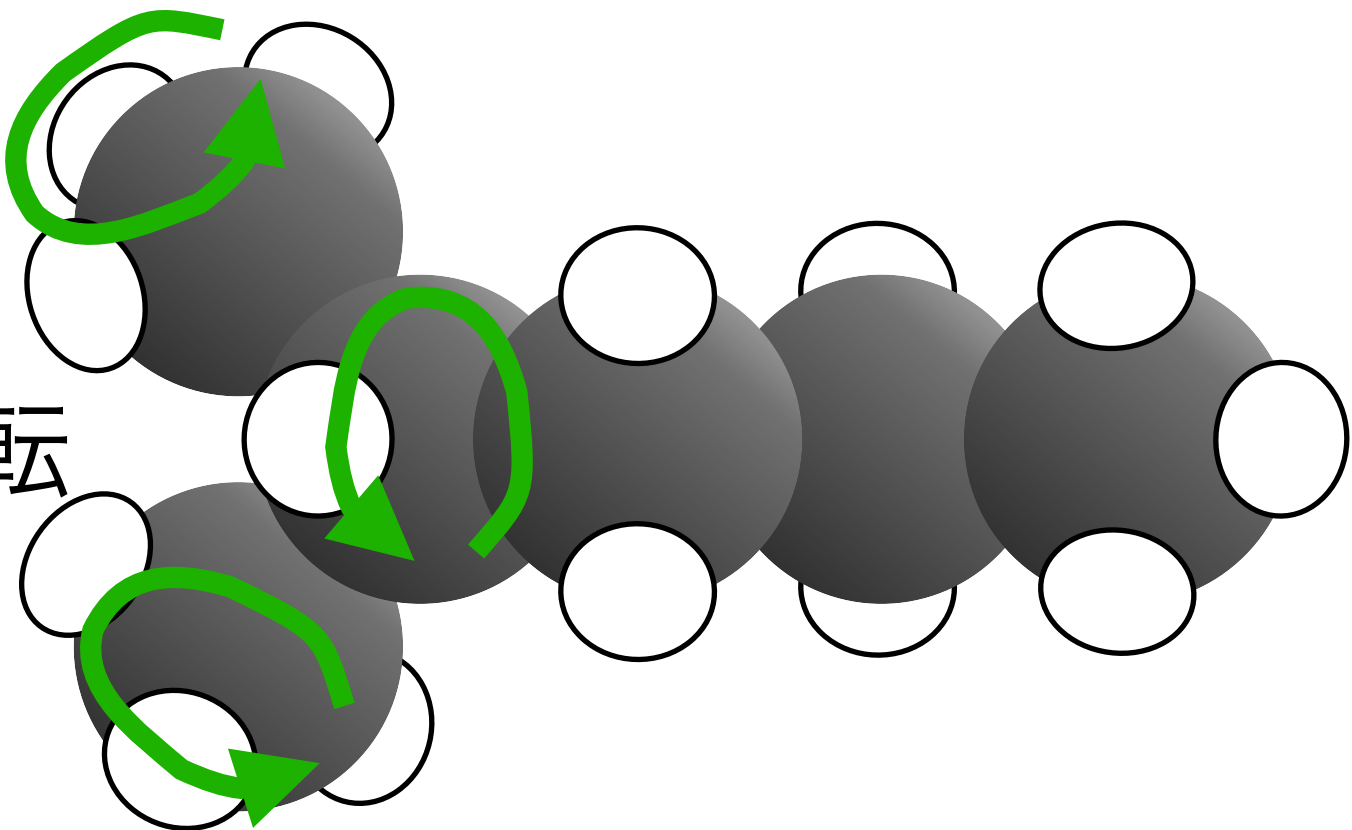
橙のグループ2個が等価

2-メチルペンタンでは？



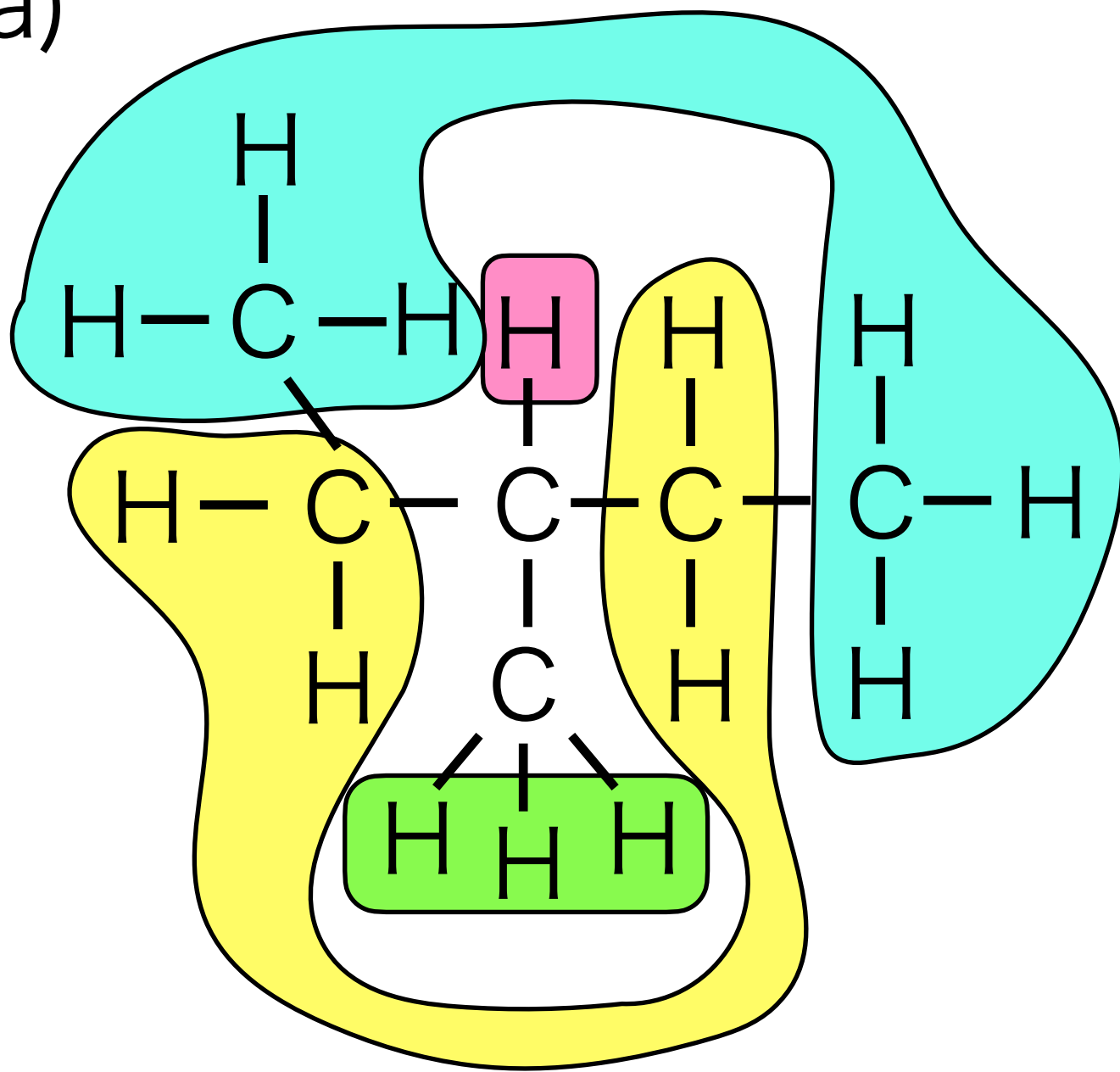
ここだけ等価

自由に回転

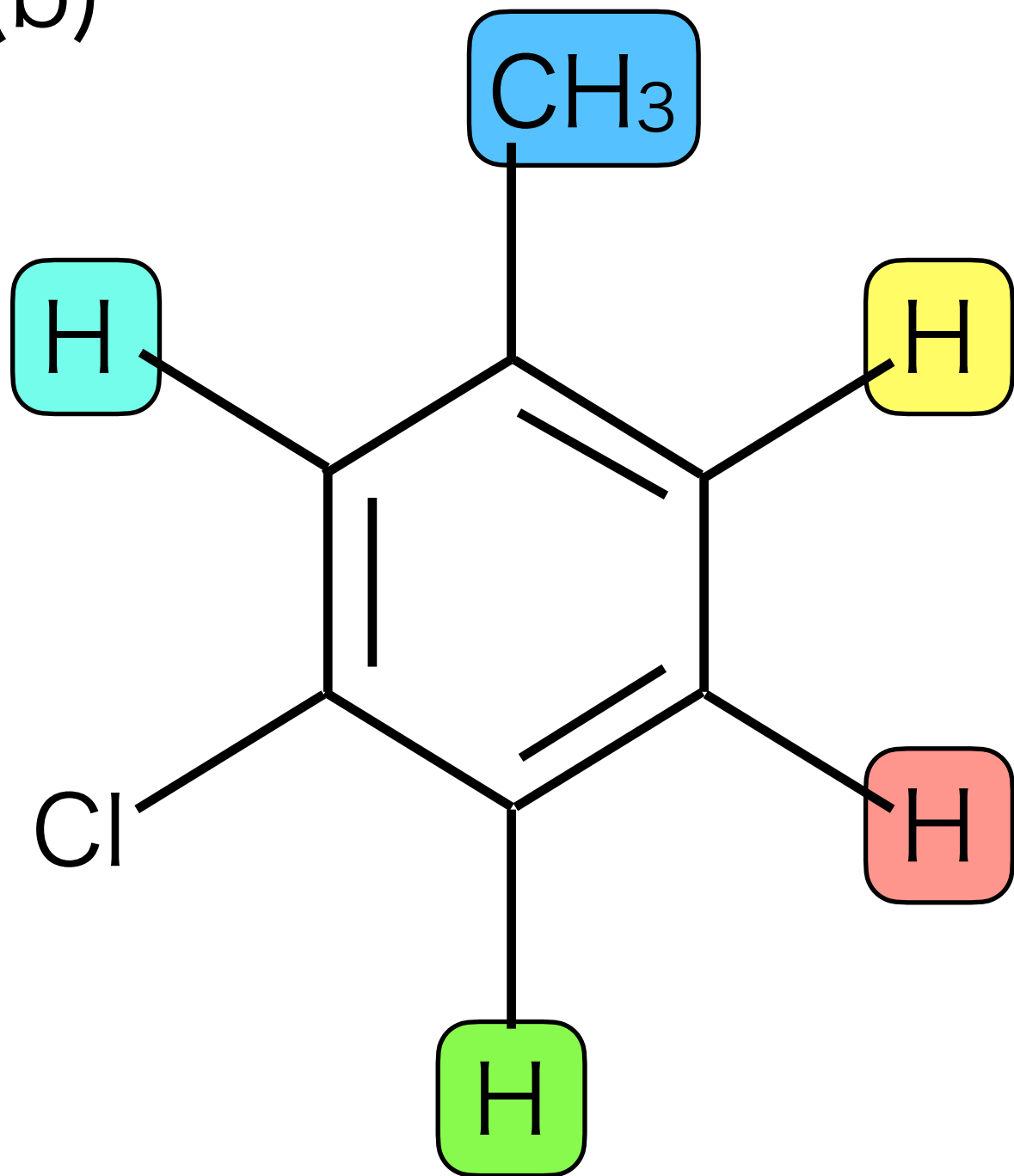


練習問題：以下の各分子について等価な水素ごとに○で囲め。(b)は水素を書き足して回答すること。

(a)

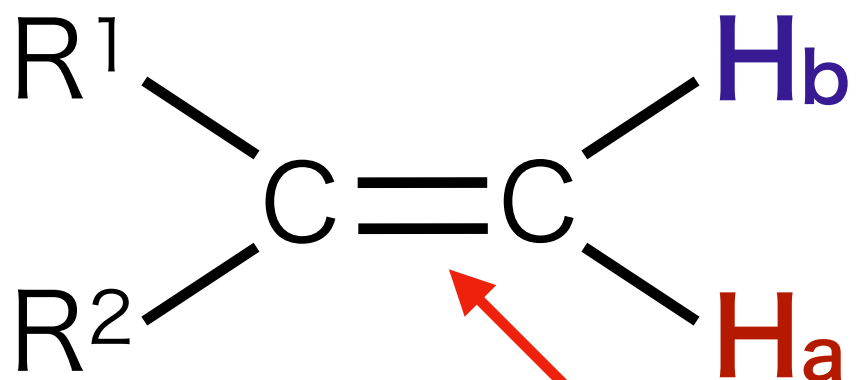


(b)

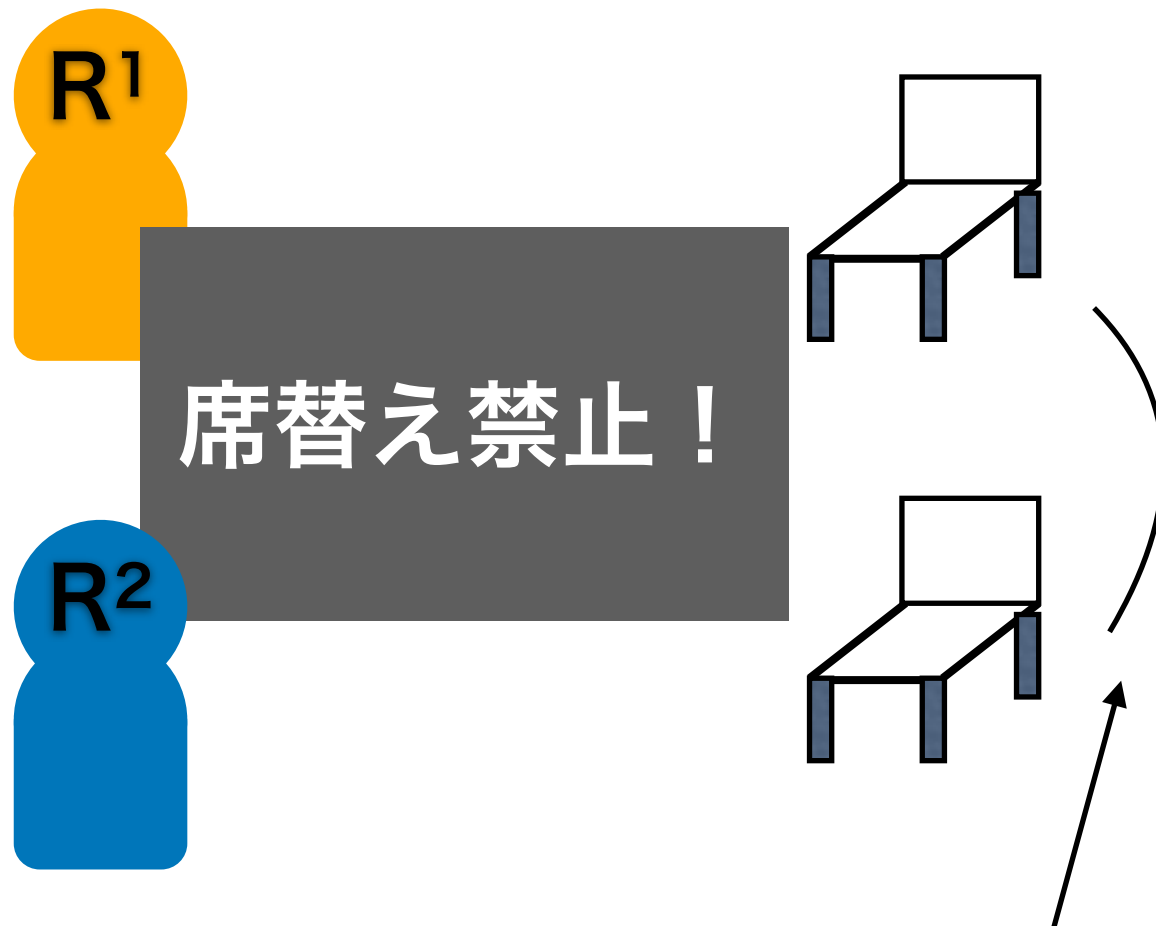


同じCについているのに非等価なH

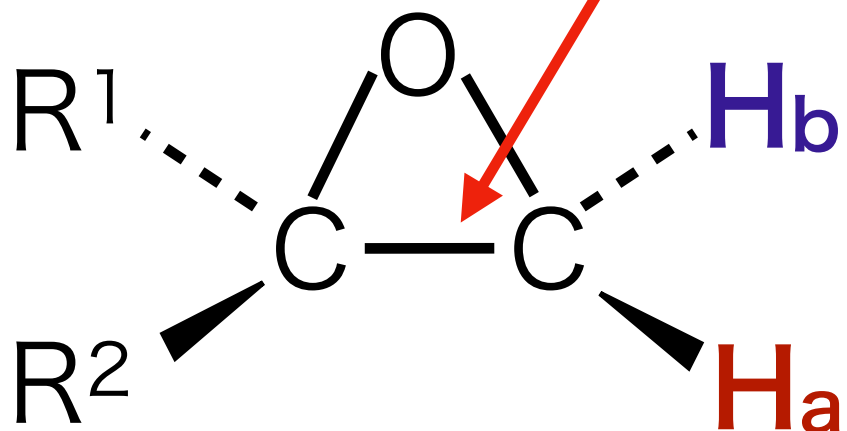
アルケン



形だけで考えると



環状化合物

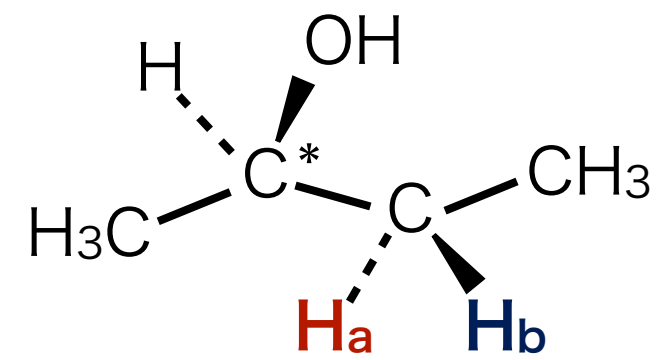


回転しない

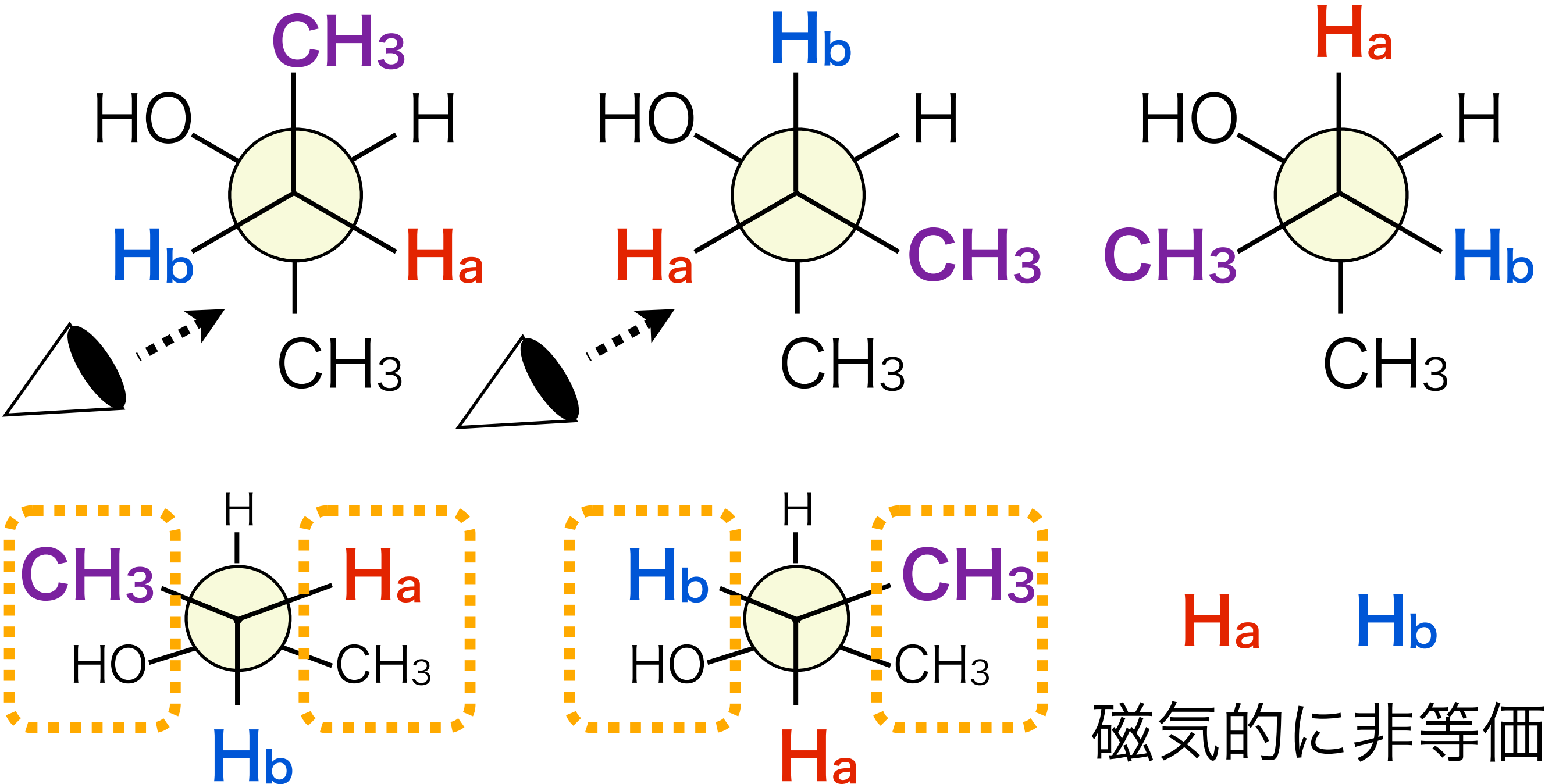
こう考えると違う席

$R^1 \neq R^2$ なら H_a と H_b は 非等価 (回転しないので)
 $R^1 = R^2$ なら H_a と H_b は等価

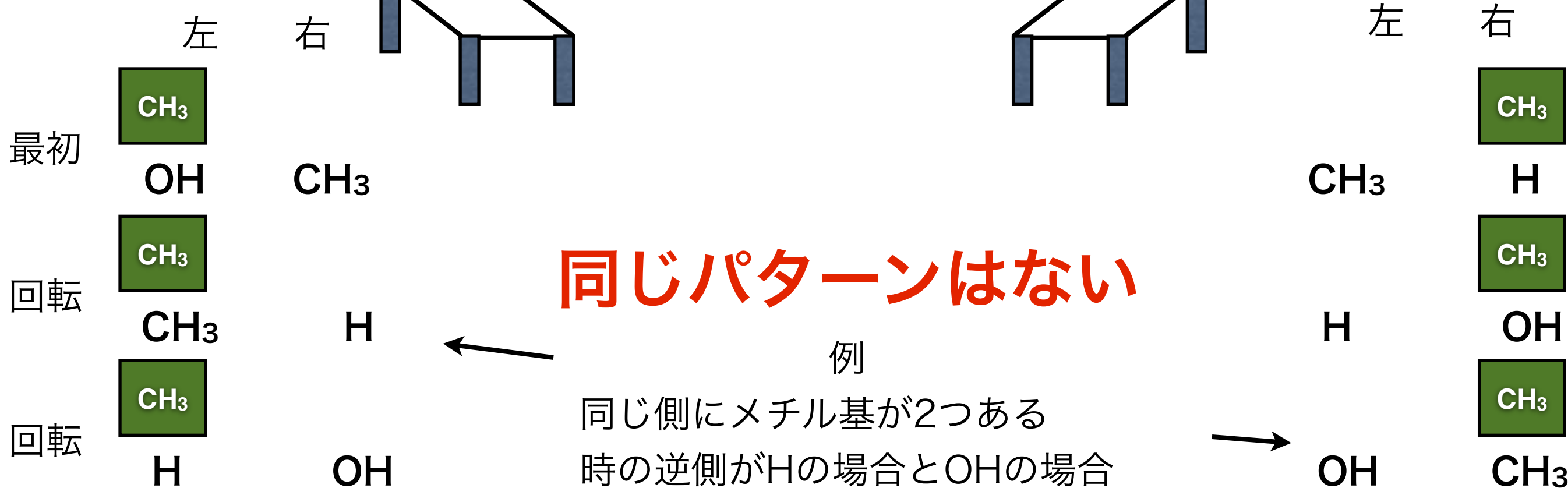
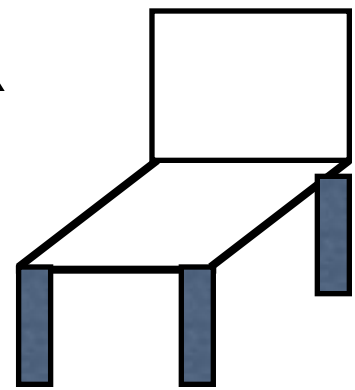
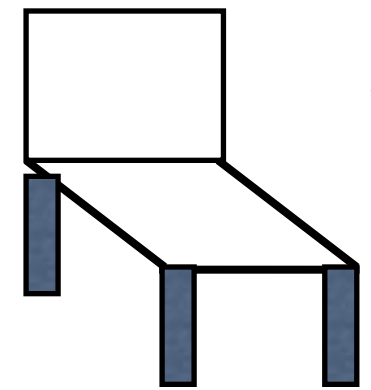
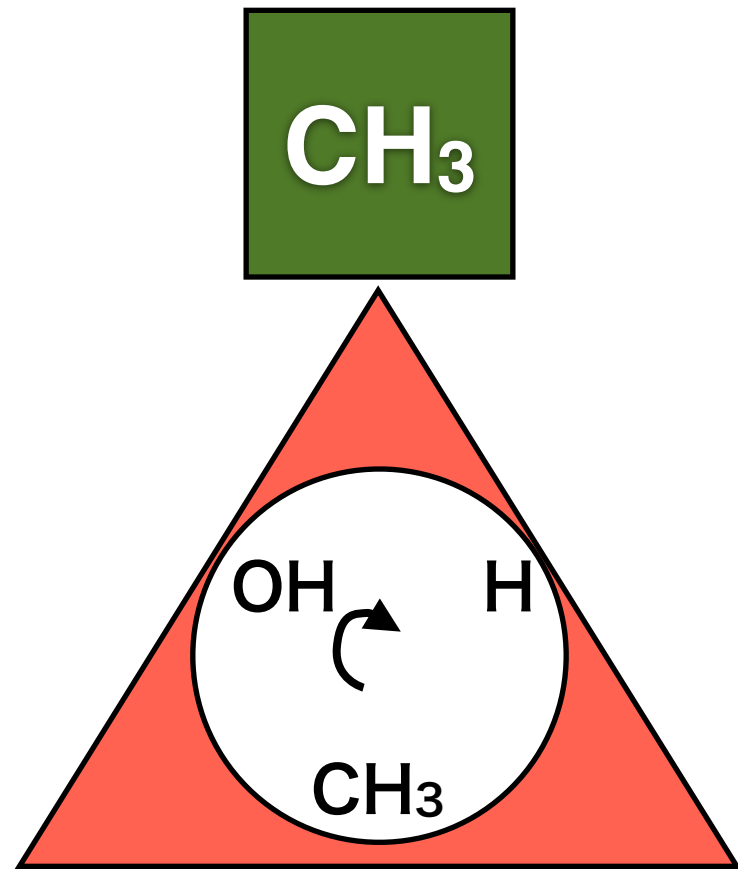
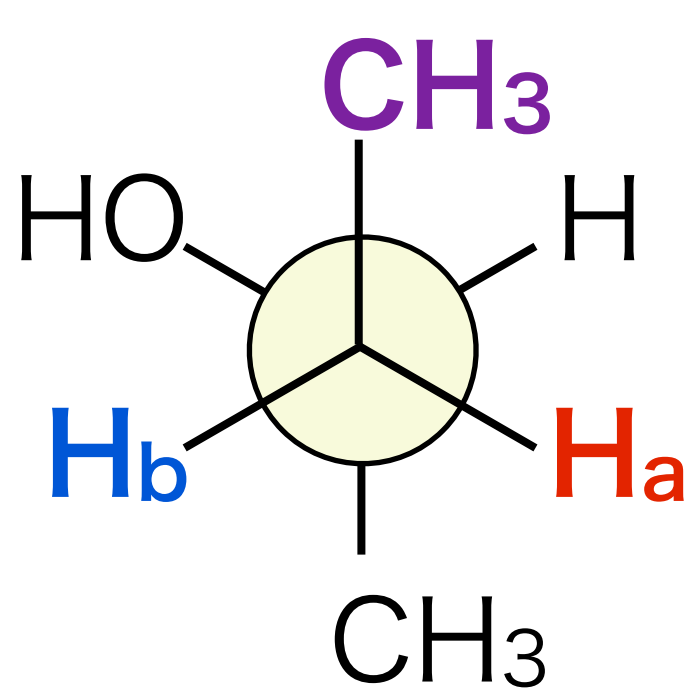
もっと難しいケース (p.456)



ジアステレオトピック (キラル分子の場合)



座席問題で考えてみる (でもちょっと難しい)



同じパターンはない

例

同じ側にメチル基が2つある時の逆側がHの場合とOHの場合

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

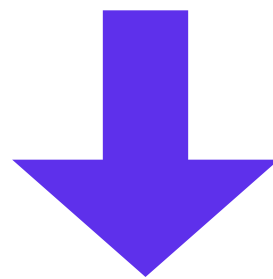
^{13}C -NMRスペクトルでは主にケミカルシフトのみ

ケミカルシフトを決めるもの

核の置かれている電氣的（磁氣的）な環境

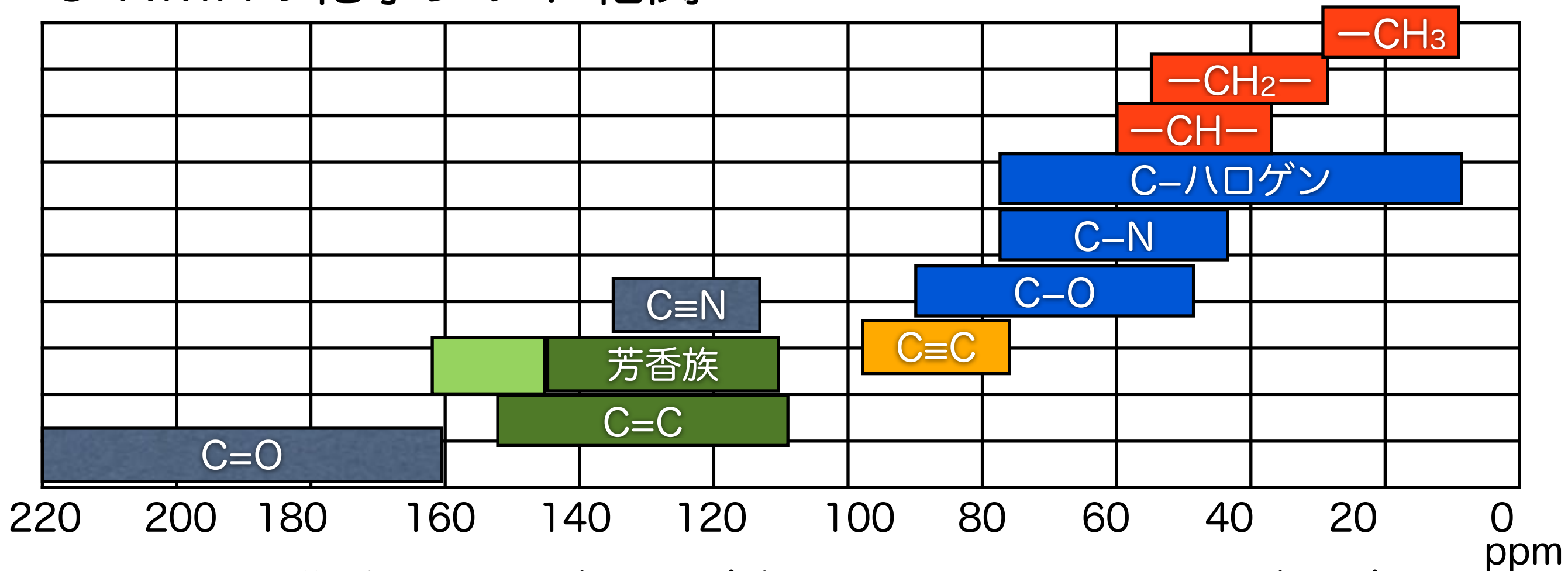
直接結合しているのは電子求引基？電子供与基？

空間的に近いところに電子雲がない？

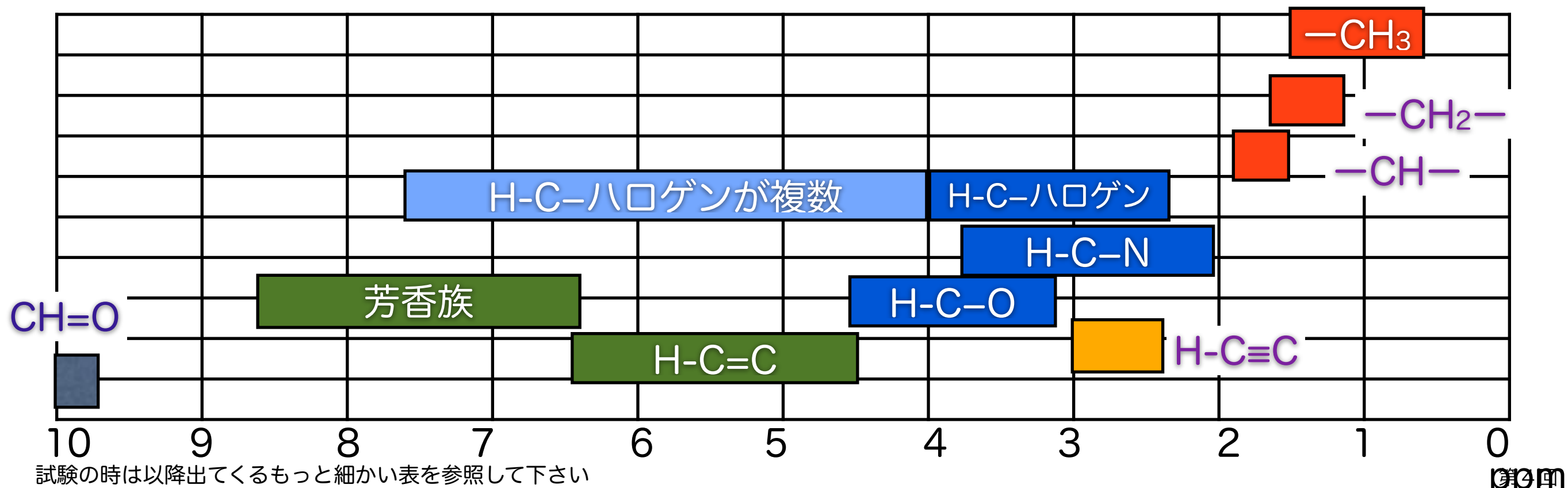


電子によって磁場が遮へいされている核は
高磁場（ppmが小さい方）に観測される

^{13}C -NMRの化学シフト相関



^1H -NMRの化学シフト相関 (表13・2、13・3も参照)



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

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比は 何を意味しているの？

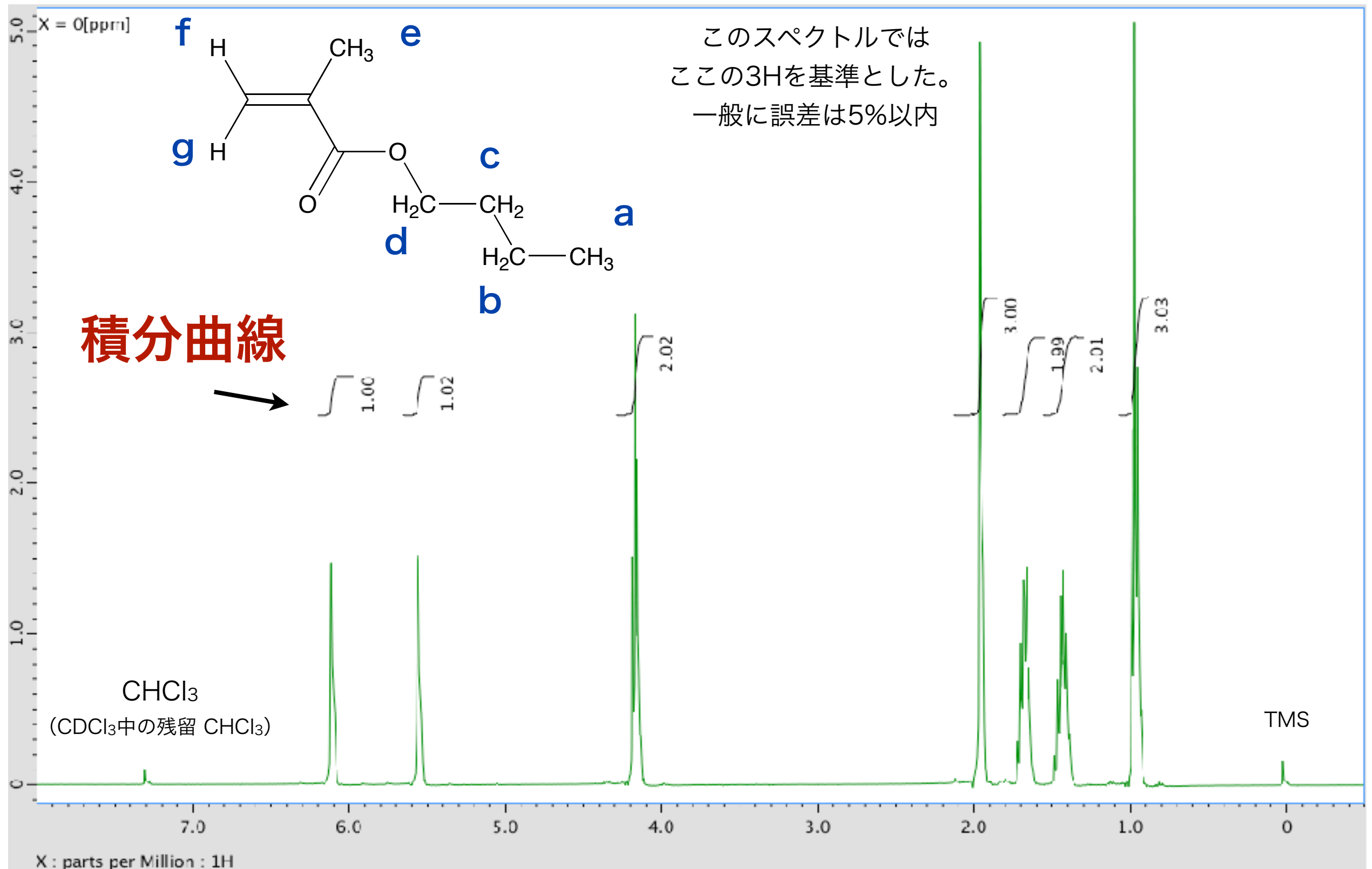
それぞれのピークに対応するプロトンの
存在比に比例する

構造の同定、反応の進行率の評価、
混合物の比率の決定などに重要なパラメータ

ただし、他の多くの核の場合は特殊な測定を
行わないと積分比の比較はできない

^1H -NMRスペクトルにおける積分比の表し方

例：メタクリル酸ブチルの ^1H -NMRスペクトル



積分曲線の横にある数値が積分比 (相対面積比)

積分比

3

2

1

1

2

2

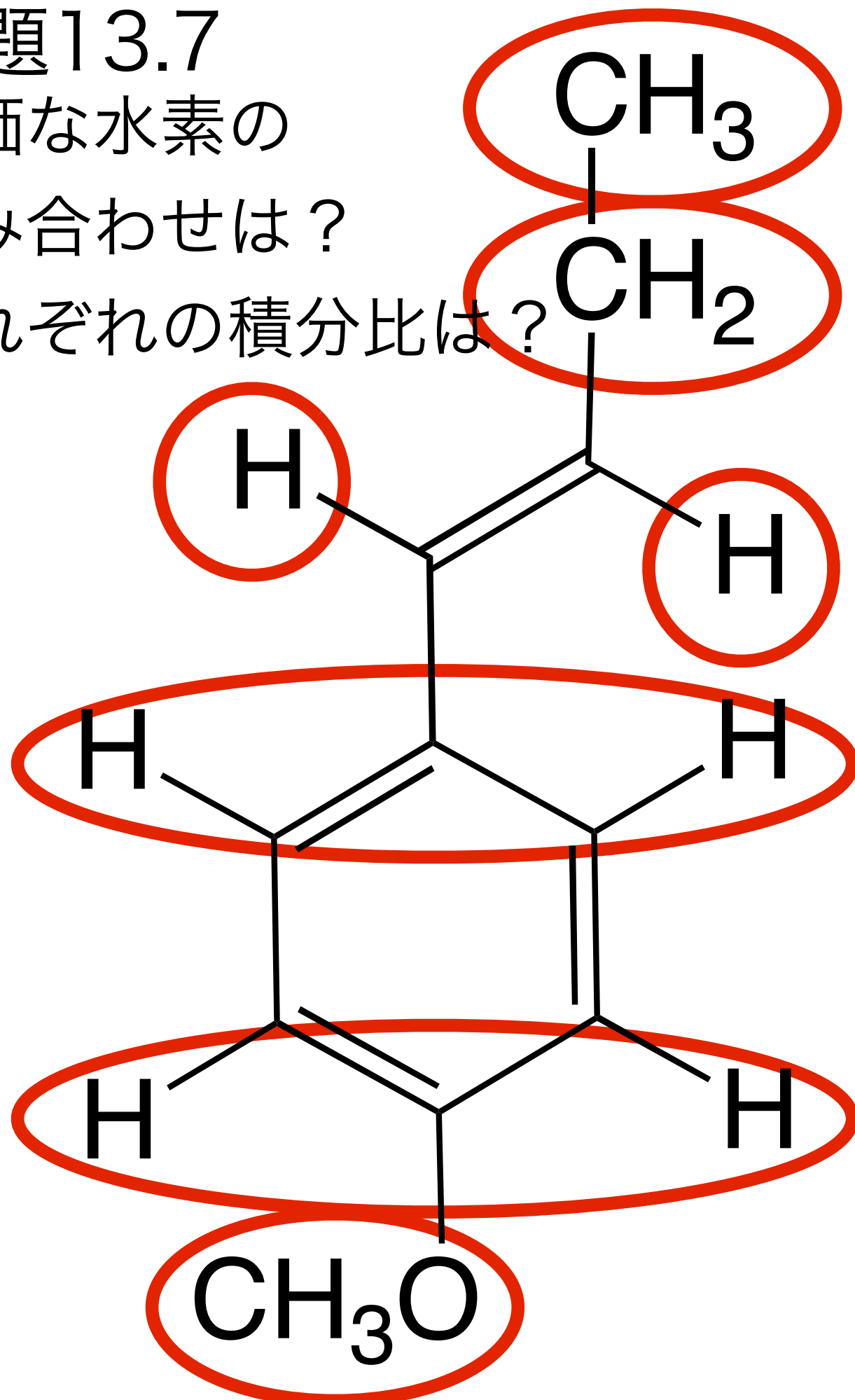
3

問題13.7

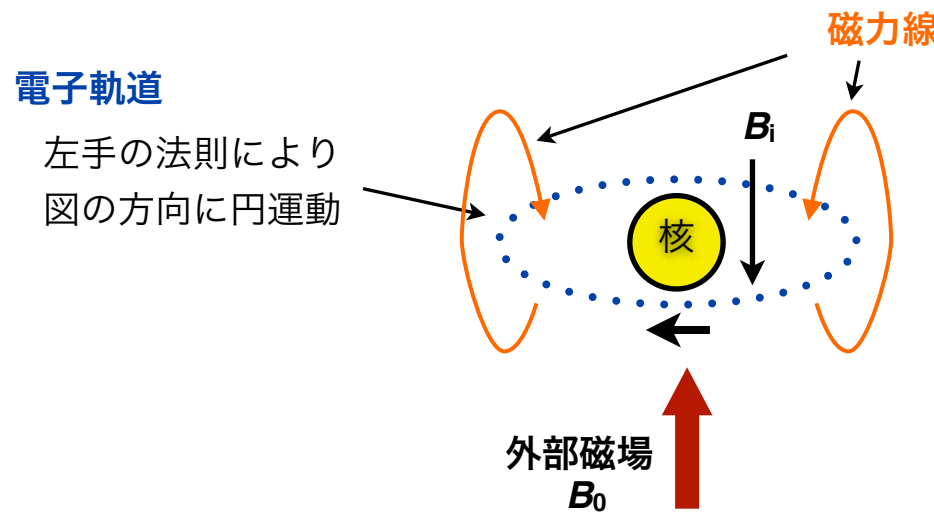
等価な水素の

組み合わせは？

それぞれの積分比は？



外部磁場が存在する場合の電子の運動と遮へい



磁力線 右手の法則により

核周辺に外部磁場と逆側に磁場（局所磁場 B_i ）を発生
（電子軌道の外では外部磁場と同方向）

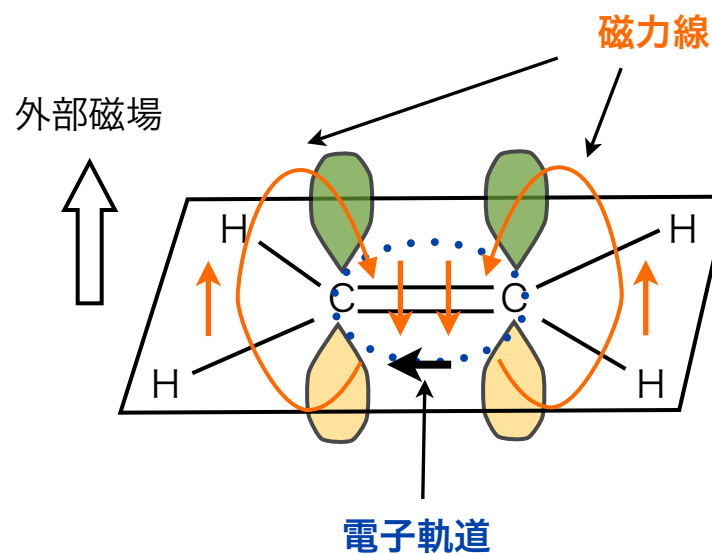
この逆向きに発生した磁場により、核が受ける磁場の影響は小さくなる
（ $B_0 - B_i$ ）つまり外部磁場が遮へい（shield）される

したがって、基本的には電子密度が高いほど遮へいの効果を受けやすい

化学構造の遮へいへの影響の例（詳細は専門書を見て下さい）

① 誘起効果（電気陰性度）
既に説明したので省略

② π 電子による磁気異方性効果

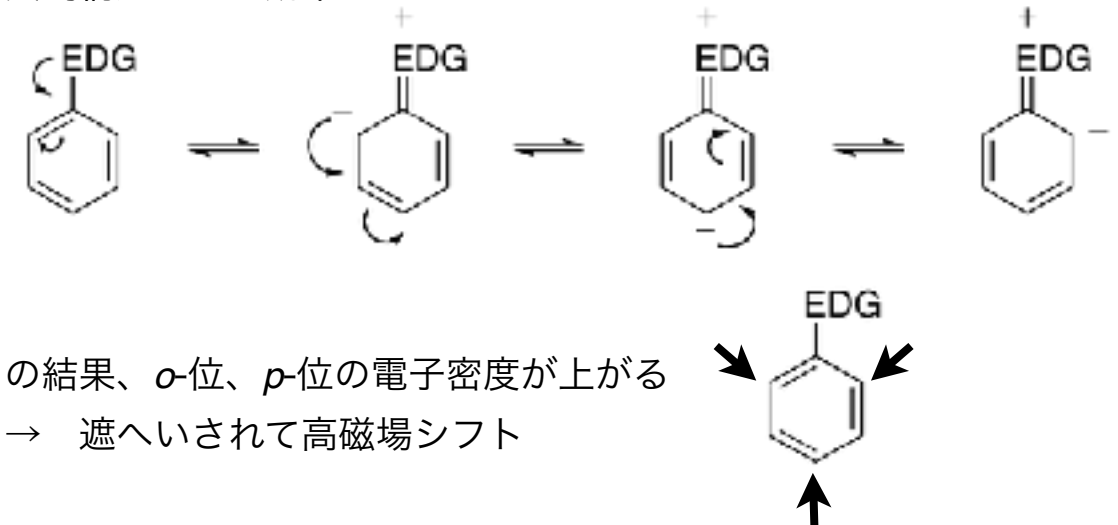


水素周辺には外部磁場と同方向の磁場が発生する。

つまり磁場強度は $B_0 + B_i$ なので
より強い磁場に置かれたと同様に
核が受ける磁場の影響が大きくなる。

すなわち、ケミカルシフトは
低磁場シフトする。
これを反遮へいと呼ぶ。

③ 共鳴構造による効果



この結果、 o -位、 p -位の電子密度が上がる
→ 遮へいされて高磁場シフト

④ 電子軌道の混成による効果

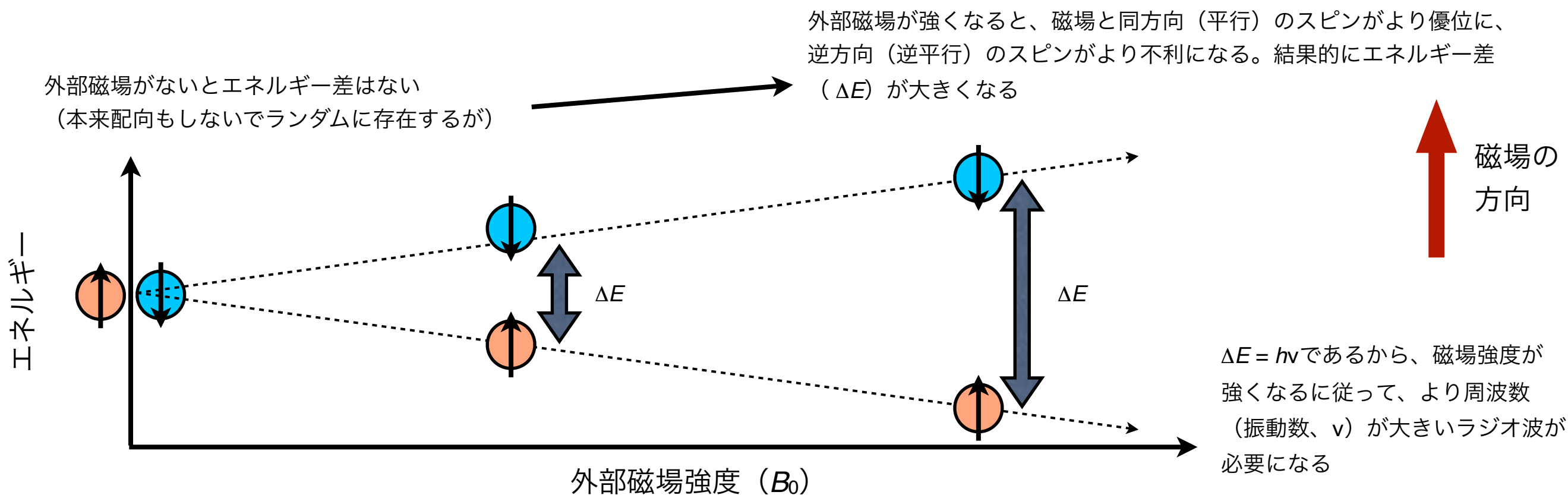
混成軌道の s 性が上がる（多重結合になる）と電子雲全体が炭素側に寄るため、水素側の電子密度が下がる。

これを考慮すると、低磁場から sp 、 sp^2 、 sp^3 の順に観測されるはずだが、 sp であるアルキンの水素は sp^2 と sp^3 の間に観測される。

これはアルキンでは②の磁気異方性効果の方が大きいいため。

参考： δ 値の理論的背景①

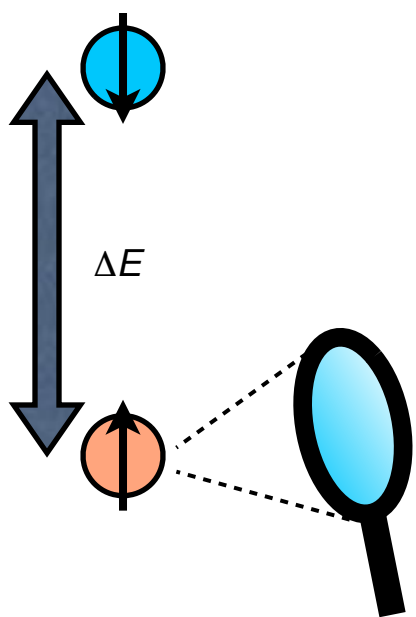
前提：NMRは磁場に対して平行もしくは逆平行に配向した核スピンのうち、低エネルギーである平行なスピンを適当な振動数のラジオ波によって逆平行にスピン反転させる現象（核磁気共鳴）を測定している。



外部磁場強度	ΔE	標準的な ^1H の共鳴周波数
4.7T	8.0×10^{-5} kJ/mol	200MHz
21.2T	2.0×10^{-4} kJ/mol	500MHz

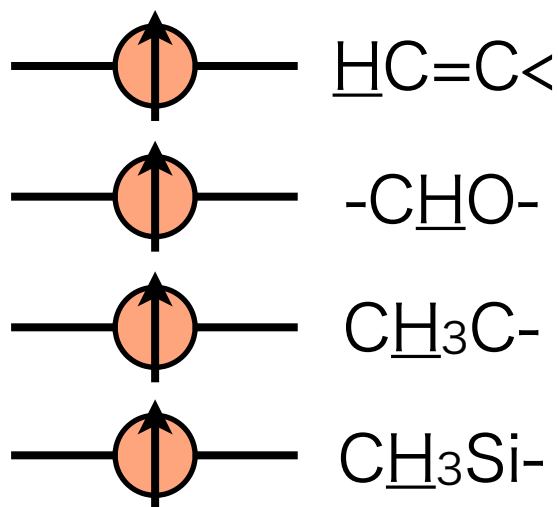
比例関係にあるので、全部2.5倍

参考： δ 値の理論的背景②



実際には、プロトンの環境によって微妙にエネルギー差が異なる
(周囲の電子が磁場の影響を遮へいしたりするので)

細かく見ると・・・

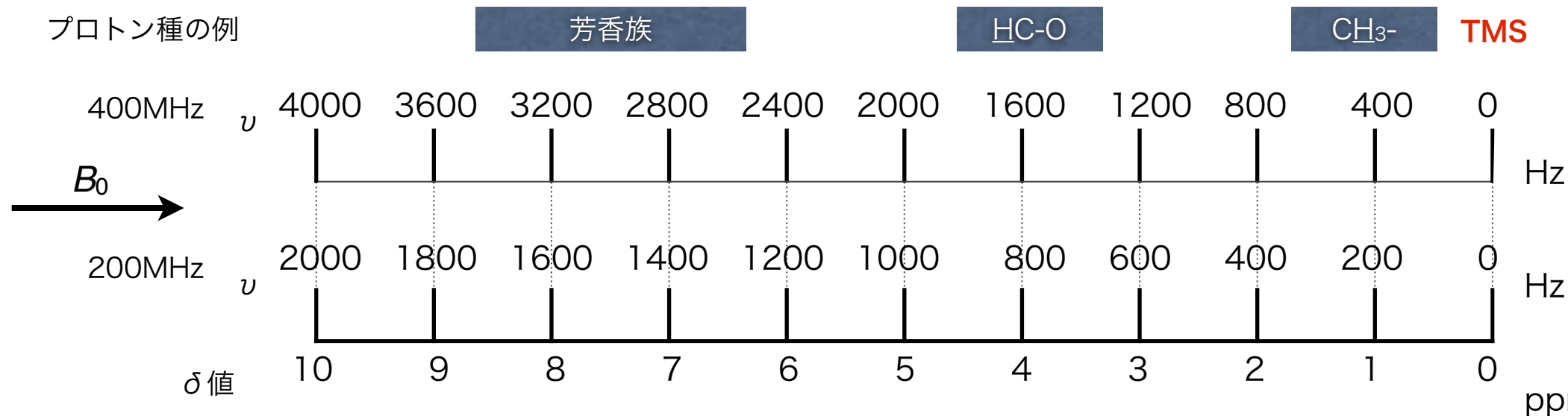


このプロトンの環境 (原子核周辺の電子雲による局所磁場の差) によるエネルギー差は
200MHzの場合、最大2000-3000Hz (10^{-9} - 10^{-10} kJ/mol) 程度
つまり平行/逆平行の標準的なエネルギー準位差 (ΔE)
(外部磁場によるゼーマン分裂のエネルギー差) の
10万分の1程度のレベル
(地球と太陽の距離が ΔE とすると、プロトン間の
最大エネルギー差は本州より少し長い程度)

TMSを基準にしたこのエネルギー差 (共鳴周波数 \times プランク定数) は磁場強度に比例するため、装置ごとに異なる。
しかし、どの装置でも比較できるような指標の方がわかりやすい

従って、定数であるプランク定数を無視して共鳴周波数 (エネルギー差と相関) を
磁場強度にあたる共鳴周波数で割るとppmで表される δ 値になる

例：400MHzと200MHzでのTMSを基準とした共鳴周波数 (ν) と δ 値の関係



つまり、TMSから1ppm低磁場で共鳴する核は、
400MHzでは400Hz
200MHzでは200Hz
振動数が大きいラジオ波で共鳴している