

核磁気共鳴吸収について (I)

藤 田 桂 一※

ま え が き

核磁気共鳴吸収による有機化合物の構造確認は最近非常に発達して来たが、税関分析においては現在のところ未だその利用例は余りみられていない。然し近き将来税関中央分析所の新庁舎も完成すれば、他の分析機器と共に核磁気共鳴吸収の装置も設置される予定になっているようである。従っていずれは税関においても核磁気共鳴吸収による分析が重要視されて来ると思われるが、そのためには我々はこれ等の分析方法についての基礎理論、利用法等を心得ておく必要があるものと思われる。

幸いに神戸大学理学部において昨年度核磁気共鳴吸収装置が購入され、大学院の設置と共に核磁気共鳴吸収についてのゼミナールが開かれる事となり、私もその一員として参加させていただいていますが、その際の講義、討論を参考にして、出来るだけ平易に休憩時間にも気楽に読めるようにと思ってまとめた。非常に大ざっぱな定性的なまとめ方をしたので細部に亘っては不合理な点もあると思うが、それはまた権威ある詳しい書物を御覧になって理解して頂ければよいと思います。この回は途中までしか発表できないが、次の回にでも後半を発表する予定にしている。

この一文が核磁気共鳴吸収を勉強する上の一つの手がかりともなれば幸いです。

核磁気共鳴吸収についていろいろ御教示を受けております神戸大学理学部化学科山田先生に心から謝意を表します。

1 核磁気共鳴吸収

分子を構成している原子核は、 ^{12}C 、 ^{16}O の如く核スピンを有しないものばかりで、いずれも微少な棒磁石の様なものと考えられ

※神戸税関分析室 神戸市生田区加納町 6 丁目

ているので、これ等は強い磁気の中で 2 つ以上の異なった方向に配向する。この配向の方向によって夫々の核の有するエネルギーが異なって来るので、或る種の核が磁場におかれた場合その核に固有な 2 つ或はそれ以上の異なったエネルギー状態を有する核に分れる事が考えられる。

例えばフルオルベンゼン $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ は ^1H 、 ^{12}C 、 ^{19}F なる核種より成るが、磁場の無い時は（地磁気は無視する）夫々の核種について一つのエネルギー状態にあると考えられたものが、磁場の中においては Fig 1 のようなエネルギー状

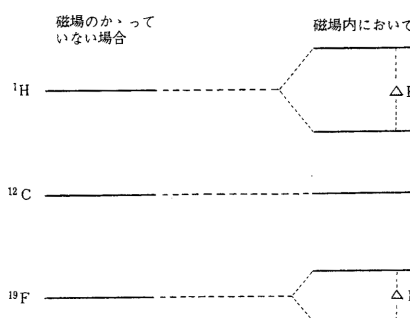


Fig 1

態の核に分れる。この ^1H 、 ^{19}F の如く二つに分れた高エネルギー、低エネルギー状態にある核のエネルギー差 ΔE の値が各核種によって異なって来る。この ΔE を電磁波の振動数で表わすと、 10^4 ガウスの磁場において

$$^1\text{H} \quad \Delta E = 43 \text{ メガサイクル (M.C.)}$$

$$^{19}\text{F} \quad \Delta E = 43 \text{ メガサイクル (M.C.)}$$

である。この ΔE の値は(1)式の如く外部磁場の強さと比例関係にある。従って ^1H の場合 10^4 ガウスの磁場で ΔE が

$$\Delta E = kH_0 \cdots \cdots \cdots (1)$$

ΔE : エネルギー差 (M.C.)

H_0 : 外部磁場 (ガウス G)

k : 核種によって定まる定数

^1H の k の値は $43 \times 10^{-4} \text{M.C./G}$

^{19}F の k の値は $40 \times 10^{-4} \text{M.C./G}$

43.M.C.である、 2×10^4 ガウスの磁場では $43 \times 2 \text{M.C.}$ となる。

核が磁場中において ΔE というエネルギー差をもつ高エネルギー状態の核と低エネルギー状態の核に分れると、そこには当然低エネルギー状態の核は外部から ΔE のエネルギーを吸収して高エネルギー状態に移る事が考えられる、これが核磁気共鳴吸収である。この核磁気共鳴吸収を如何に測定するかという事になるが、この吸収される ΔE に相当するエネルギーを紫外、可視、赤外吸収スペクトルと同様に、核磁気共鳴吸収では電波の波長を連続的に変えてその吸収電波の波長を測定する事が考えられる。然しこの方法は技術的にいろいろと困難がある。そこで今度は電波の波長は変えないで一定にしておき磁場の強さを変えてゆく。そうすると(1)式により ΔE もそれに応じて変化してゆくから、その変化してゆく ΔE がちようど電波のエネルギーと一致した時電波の吸収が行なわれるようにし、その時の磁場の強さをみようというわけである。即ち電波の代りに外部磁場 H_0 を連続的に変化させて、一定波長の電波が吸収される時の磁場の強さを測定しようとする方法が核磁気共鳴吸収装置では多く採用されている。例えば裸のプロトン (^1H) *に 43M.C.の電波を照射した場合、Fig 2 の如く順次磁場の強さを変化させてゆくと、磁場の変化に比例して ΔE の値が変化し

てゆき 10^4 ガウスの磁場において 43M.C.の ΔE となって電波の吸収が行なわれる事になる。また ^{19}F の場合だと磁場の強さが $43/40 \times 10^4$ ガウスになった時に 43M.C.の電波の吸収が起る。この電波の吸収の起る外部磁場の強さは核によって大きく異なり、核の結合状態の差によって僅かに異なって来る。この差を有機化学者は捕えて有機化合物の構造を確認しようとするのである。有機化合物の核磁気共鳴吸収による研究は結合プロトンの挙動をみる事が多く、プロトンの結合状態の差異による共鳴外部磁場の強さの差を測定してプロトンの結合状態を知ろうとするものが多い。

例題 1.

トリチウム ^3H (超水素爆弾の原料) は $H_0 = 10^4$ ガウスにおいて 45M.C.の電波を吸収する。これに ^{19}F , ^1H を混合し、60M.C.の電波を照射した場合この三つの核の共鳴磁気はどの位いか。

解答

$\Delta E = kH_0$ の式より、 $\Delta E = 60 \text{M.C.}$ の時の H_0 の値を計算すればよい。

それぞれの k の値は次のようである。

^3H は題意より、($k = \Delta E / H_0$ の式を使い.)

$$k = 45 / 10^4 = 45 \times 10^{-4}$$

^1H 及び ^{19}F については前に k の値を記した。

$$^1\text{H} \text{ の } k \quad k = 43 \times 10^{-4}$$

$$^{19}\text{F} \text{ の } k \quad k = 40 \times 10^{-4}$$

共鳴磁場 H_0 は

$$^3\text{H} \text{ の場合 } H_0 = 60 / 45 \times 10^4 = 1.33 \times 10^4 \text{ ガウス}$$

$$^1\text{H} \text{ の場合 } H_0 = 60 / 43 \times 10^4 = 1.40 \times 10^4 \text{ ガウス}$$

$$^{19}\text{F} \text{ の場合 } H_0 = 60 / 40 \times 10^4 = 1.50 \times 10^4 \text{ ガウス}$$

となる。

2 プロトンの共鳴エネルギー

前にも述べたように棒磁石が磁場内で種々の方向に配向する如く、核もスピンを持っているものは一つの微小棒磁石と考えられるので、これを磁石内におくと一定の方向に配向を行なう。然し棒磁石の場合と異なって核の配向は量子化され、或る一定の定まった方向即ち定まったエネルギー状態にしか配向しない。

核スピン I , 磁気能率 μ , なる値を有する原子核は $2I+1$ 個のエネルギー状態をとる事が出来る。そのエネルギーの値は

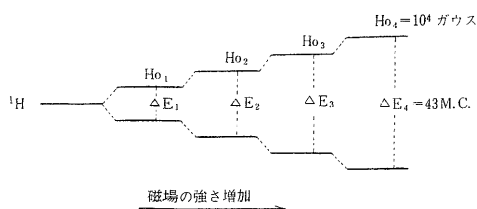


Fig 2

* 実際裸のプロトンの核磁気共鳴吸収は測定出来ない

$$\left. \begin{aligned}
 E_1 &= -\frac{I-0}{I} \mu H_0 = -\mu H_0 \\
 E_2 &= -\frac{I-1}{I} \mu H_0 \\
 &\vdots \\
 E_n &= -\frac{I-n+1}{I} \mu H_0 \\
 &\vdots \\
 E_{2I+1} &= -\frac{I-2I}{I} \mu H_0 = +\mu H_0
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

棒磁石では無数にとり得たエネルギー状態もミクロの核では量子化され、 $2I+1$ 個の定まったエネルギー状態しかとり得ない事になる。そうしてそのエネルギーの最高は $+\mu H_0$ であり、最低は $-\mu H_0$ である。また $E_1 E_2 \dots\dots\dots E_{2I+1}$ の各エネルギー状態の間のエネルギー差 ΔE は皆等しく

$$\Delta E = -\frac{\mu}{I} H_0 \dots\dots\dots(3)$$

となる。

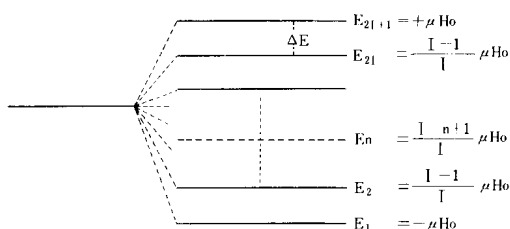


Fig 3

核スピン I の値は核の角運動量 $h/2\pi$ 単位で表わした値で、次のような値をとる。(h はプランクの定数)

核種	I	核種	I
^1H	$\frac{1}{2}$	^{14}N	1
^2H	1	^{16}O	0
^3H	$\frac{1}{2}$	^{19}F	$\frac{1}{2}$
^{12}C	0	^{35}Cl	$\frac{3}{2}$
^{13}C	$\frac{1}{2}$		

磁気能率 μ は核の電荷、質量、自転の速さ等によって定まるもので、核の電荷、自転の速さ等が大なる程 μ は大になり、核の質量とは反比例する。

プロトン ^1H について E の値を計算してみると

$$I = I/2 \quad \text{従って} \quad 2I+1=2$$

となり、プロトンの場合には次に示す如く最低最高の 2 つのエネルギー状態しかとり得ない事になる。

$$\begin{aligned}
 E_1 &= -\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} \mu H_0 = -\mu H_0 \\
 E_2 &= -\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} \mu H_0 = +\mu H_0
 \end{aligned}$$

即ちプロトンは Fig 4 に示す如く、外部磁場 H_0 に

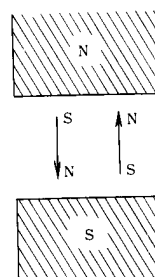


Fig 4

対して平行な場合と逆平行な場合の 2 つのエネルギー状態だけを取り得る事になり、それ以外にはない。いかなる原子核もその核のとり得る最低エネルギーは $-\mu H_0$ で最高エネルギーは $+\mu H_0$ である。

次に 10^4 ガウスの外部磁場におけるプロトンの ΔE を計算してみると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \frac{\mu H_0}{I} = \frac{1.42 \times 10^{-23}}{\frac{1}{2}} \times 10^4 \\
 &= 2.84 \times 10^{-19} \text{ エルグ}
 \end{aligned}$$

但し ^1H の μ は 1.42×10^{-23} エルグ/ガウス

ΔE による吸収電波の波形 ν は

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2.84 \times 10^{-19}}{6.63 \times 10^{-23}} = 4.3 \times 10^7$$

例 題 2

^{13}C の μ は ^1H の μ より小さい。同一周波数の電波を用いた場合 ^{13}C の共鳴磁場 (共鳴点) は ^1H の共鳴磁場よりも高磁場側か、低磁場側か。

解 答

$$\Delta E = -\frac{\mu}{I} H_0 \quad \text{従って} \quad H_0 = -\frac{I}{\mu} \Delta E$$

核スピン I は ^{13}C も ^1H も同じであり、 ΔE も一定波長電波を用いるから同じである 従ってあとは磁気能

率 μ の大小によって共鳴場 H_0 の大きさが定まる。題意により

$$\mu_{^{13}\text{C}} < \mu_{^1\text{H}}$$

故に ^{13}C の共鳴磁場は ^1H の共鳴磁場よりも大である。即ち ^{13}C の共鳴点は ^1H よりも高磁場側である。

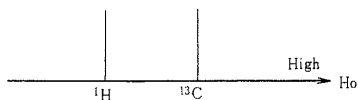


Fig 5

3 化学シフト

^1H , ^3H , ^{19}H , ^{31}P の夫々の核に 60M.C.の電波を照射すると、夫々の共鳴磁場の強さの順は Fig 6 の如

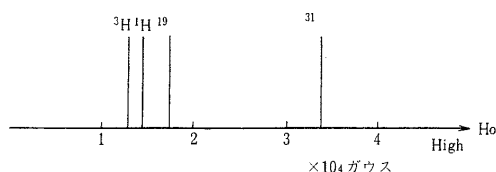


Fig 6

くなる。通常核磁気共鳴吸収ではプロトンの共鳴吸収を測定する事が多い。このプロトンに核磁気共鳴吸収を行なわせるために加えられる外部磁場の強さはそのプロトンの結合状態によって異なっている。これはプロトンのまわりの電子が磁気しゃへいをなし、実際核の受ける磁場は加えた外部磁場の強さとは異なっているからである。この共鳴を行なわせるための外部磁場の強さの差がプロトンの化学結合の如何なるものであるかを知らせてくれるのである。この外部磁場の強さの差異は極僅かなので、共鳴磁場の絶対値は精しく求め難いが、その相対的な差は割合精しく求められる。Fig 6 のプロトンの共鳴磁場の部分を更に精しくかいたものが Fig 7 である。分子中のプロトンを例をあげて共鳴磁場の強さの順に並べると Fig 8 のようになる。殆んどの結合プロト

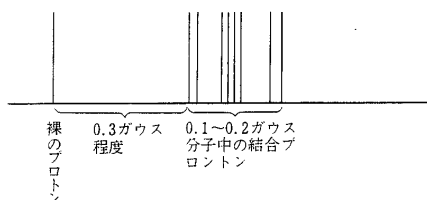


Fig 7

ンの共鳴磁場はこの範囲にはいる。

このように同じ核であり乍らその核の環境によって共鳴磁場の強さの異なって来る事を化学シフトと云う。この化学シフトの大きさによってその化合物の構造を逆に確定しようというのが核磁気共鳴吸収による分析の大きな目的である。

化学シフトをもう少し精しくとりあげてみると、結合プロトンはその周囲に電子を分布している。この電子が外部磁場によって新しい磁場を形成する。従ってプロトンの浴びる磁場は外部磁場の大きさ H_0 とは僅かに異なったものになる。この差異を磁気しゃへいというが、この磁気しゃへいの値が電子の分布状態によって異なり、化学シフトの原因となる。例えば水素ガスにおいては Fig 9 に示す如く水素核のまわりの電子によって外部磁場とは逆の磁場を形成し、実際プロトンに作用する磁場 H' は周りの電子によって起こるしゃへい磁場 h を差引いたものになる。

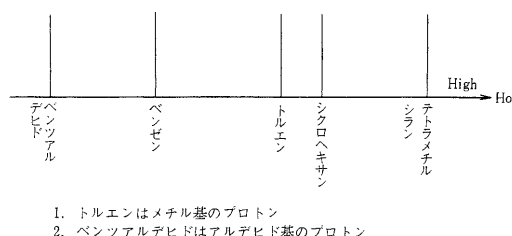


Fig 8

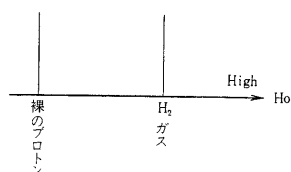


Fig 10

$$\begin{aligned} H'_o &= H_o - h & h &= \gamma H_o \\ &= H_o - \gamma H_o \\ &14,000 - 0.3 \end{aligned}$$

γ はそのプロトンの結合状態によって異なる定数である。裸のプロトンであると 60M.C.の電波を照射した場合 14,000 ガウスで共鳴するものが、水素分子のプロトンではその条件で共鳴せず

H_o 14,000 + 0.3 ガウス
の外部磁場を加えなくては共鳴吸収を起さない事になる。即ち裸のプロトンよりは 0.3 ガウス高磁場側に化学シフトするという事である。

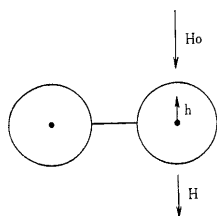


Fig 9

また芳香族化合物として、トルエンのメチル基のプロトンについて化学シフトを考えてみると、ベンゼン環は平面構造をなしているが、その平面の上下に π 電子の層がある。この π 電子の運動によって Fig 11 の如く外部磁場と同方向の新しい磁場 $H\psi_1$ を生じる。またメチル基の

プロトンのまわりの電子によっても水素ガスの場合と同じように外部磁場とは逆の磁場 h_1 が生じる。その他にも複雑なしゃへい磁場が考えられるが話を簡単にするために主なしゃへい磁場であるこの二つだけについて考えると、実際メチル基のプロトンに働く磁場 H_1 は

$$H_1 = H_o + h\phi_1 - h_1$$

となる。

ベンゼン環の他の位置に更に置換基がつくと、これ等

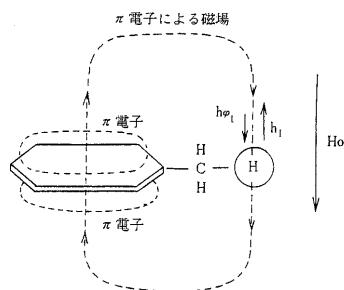


Fig 11

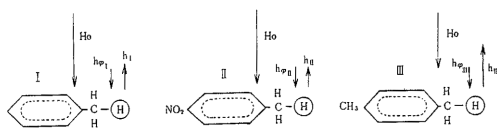


Fig 12

の置換基の位置や電氣的な性質によって磁気しゃへいの効果が異なって来る。パラニトロトルエンの場合にはニトロ基が陰性基であるためベンゼン環を通してメチル基の電子を引張り、メチル基のプロトンの電子密度を下げる事になり h_{II} の値がトルエンの場合より小さくなる。またパラキシレンの場合には一方のメチル基が陽性基であり、ベンゼン環を通して他方のメチル基に電子を送り込むような形となり、メチル基のプロトンの電子密度は大となって磁気しゃへい効果の h_{III} の値はトルエンの場合よりも大きくなる。即ち

$$h_{III} > h_I > h_{II}$$

の順になる。ベンゼン環の π 電子による磁気しゃへい h_{ψ} の値はいずれにおいても殆ど変化はない。従ってこの3種の芳香族化合物のメチル基プロトンに実際働く磁場 H_I H_{II} H_{III} は次のようになる。

$$H_I = H_o + h_{\psi I} - h_I$$

$$H_{II} = H_o + h_{\psi II} - h_{II}$$

$$H_{III} = H_o + h_{\psi III} - h_{III}$$

$$H_{II} > H_I > H_{III}$$

これ等のメチル基プロトンを共鳴させるために必要な外部磁場は、実際プロトンに働く磁場の値が小さい程強くしてはならない。従って共鳴磁場の強さは

$$(H_o)_{III} > (H_o)_I > (H_o)_{II}$$

の順となる。

次にトルエンとパラニトロトルエンの間のメチル基プロトンについての化学シフトを求めると

$$(\Sigma h)_I = h_{\psi I} - h_I = \gamma_I H_o$$

$$(\Sigma h)_{II} = h_{\psi II} - h_{II} = \gamma_{II} H_o$$

プロトンが実際に浴びる磁場の強さは

$$H_I = H_o - \gamma_I H_o$$

$$H_{II} = H_o - \gamma_{II} H_o$$

メチル基プロトンの共鳴磁場の強さ $(H_o)_I$, $(H_o)_{II}$ は

$$(H_o)_I = H_o + \gamma_I H_o$$

$$(H_o)_{II} = H_o + \gamma_{II} H_o$$

化学シフト δ は

$$\delta = (H_o)_I - (H_o)_{II} = H_o (\gamma_I - \gamma_{II})$$

この値は 14,000 ガウスの磁場では 0.0021 ガウス程度である。またこの化学シフトは前式で示される如く外部磁場 H_o に比例する。

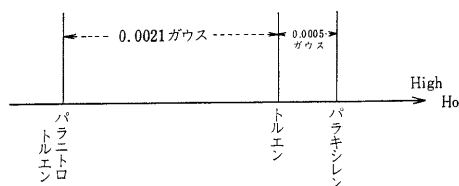


Fig 13

4 化学シフトの測定と表わし方

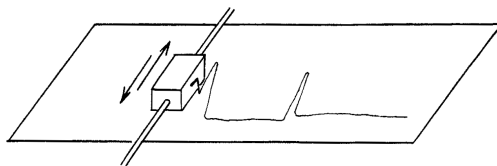


Fig 14

化学シフトの測定は、一定電波を試料に照射し乍ら磁場を変化し、その磁場の変化に伴ってチャート用紙も移動するようになっている。磁場の強さが共鳴磁場の強さになるとペンがピークを描くのである。このピーク間の

距離を測定すれば、チャート用紙の移動速度と外部磁場の变化速度の割合から化学シフトの値がわかるのである。然しこれでは精しい値は求められないので、赤外吸収スペクトルにおいてポリスチレン被膜により波長補正を行なう如く、この場合にもいろいろの方法により化学シフトを正確に求める方法が考えられている。

通常正確な化学シフトの大きさを表わすには“サイドバンド法”によって測定し、ガウス C.P.S. (サイクル/秒), p.p.m. 及び Tiers の方法等によって表わしている。

サイドバンド法による測定は、一定波長の正強波起電力を可聴周波発振器から電波送信器に入れて低周波変調をして試料に照射する方法である。ν M.C. の電波を ν' c.p.s (サイクル/秒) の低周波変調をして照射した場合の共鳴磁場 Ho' は次ようになる。

$$H_o' = H_o \left(\frac{\nu \pm n \nu'}{\nu} \right) = H_o \left(1 \pm \frac{n \nu'}{\nu} \right) \text{ ガウス}$$

Ho: 変調しない場合の共鳴磁場

n: 整数 (n=0 の場合は Ho 即ち生シグナルの共鳴点)

チャート紙には Fig 15 のように何本ものピークが等間隔に現れるが、この n=1 n=2……… のピークを

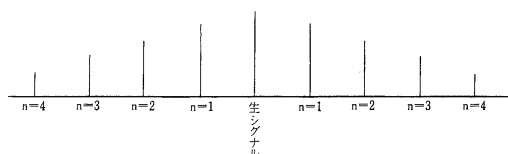


Fig 15

試料のシグナル (生シグナル) のサイドバンドという。サイドバンド法による測定のためには、普通 n=1 の 1 本だけサイドバンドによるピークを描かせばよい。生シグナルとサイドバンドの間の距離が

$$H_o \times \frac{\nu'}{\nu} \text{ ガウス}$$

に相当する。またこの場合のサイドバンドを ν' C.P.S のサイドバンドという。

これから化学シフトの値を計算するには、いま Fig 16 のようなチャートが得られたとすると、A, B 二つのうちの一つのサイドバンド (S.B.) を 1 本チャート用紙

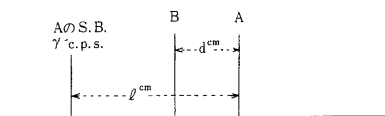


Fig 16

に描かせておき、A, B2 試料のピーク間の距離を測定して d cm, A と A との間の S.B. の間の距離を 1 cm とする、これからガウス値によって化学シフト δ を表わすと

$$\delta = H_o \times \frac{\nu' \times d}{\nu \times 1} \text{ ガウス}$$

c.p.s で δ を表わすと

$$\delta = \nu' \times \frac{d}{1} \text{ c.p.s (但し } \nu \text{ M.C. おいて)}$$

p.p.m. で δ を表わすと

$$\delta = \frac{\nu'}{\nu} \times \frac{d}{1} \text{ p.p.m}$$

化学シフトを p.p.m で表わすと使用した電波には関係しない δ 値を得る事が出来る (例題 2 参照) ので、化学シフトを表わすにはこの p.p.m. 或は次の τ 値を使う事が多い。

例 題 3

a トルエンとパラニトロトルエンの混合物を四塩化炭素の溶媒に溶かし、12c.p.s で変調し、14,000 ガウスの磁場で 60M.C. の電波を使用して測定した時の、メチル基プロトンの化学シフトをサイドバンド法で計算し、ガウス, c.p.s., p.p.m. 単位で求めよ。但しパラニトロトルエンとトルエンのピーク間距離は 3cm, トルエンとそのサイドバンド間の距離は 5cm であった。

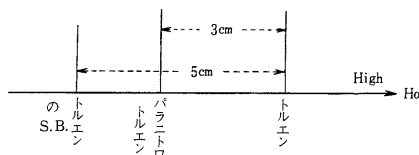


Fig 17

b 前記例題において 30M.C.の電波を使用し、12c.p.s.で変調した場合はどうか。但しチャートスピードは変化しないものとする。

解 答

a トルエンのピークとそのサイドバンドとの間が何ガウスあるかを計算する。

$$14,000 \times \frac{12}{60 \times 10^6} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ ガウス}$$

化学シフトの計算

$$\delta = 2.8 \times 10^{-3} \times \frac{3}{5} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ ガウス}$$

$$\delta = 12 \times \frac{3}{5} = 7.2 \text{ c.p.s.}$$

$$\delta = \frac{12 \times 3}{60 \times 5} = 0.12 \text{ p.p.m.}$$

b 30M.C.の電波を使用した場合のプロトンの共鳴場は

$$\Delta E = k H_0$$

の式より

$$14,000 \times \frac{30}{60} = 7,000 \text{ ガウス}$$

トルエンとサイドバンドとの間は

$$7,000 \times \frac{12}{30 \times 10^6} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ ガウス}$$

化学シフトは外部磁場に比例するから(但しガウス単位で表わした場合)、この場合のトルエンとパラニトロトルエンの化学シフトはガウス単位で表わすと前問の化学シフトの半分になる。

$$\delta = 1.7 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 0.85 \times 10^{-3} \text{ ガウス}$$

従ってチャート上の化学シフトの距離は 1.5 cm となる。サイドバンドの距離は変わらない。

故に c.p.s.単位では

$$\delta = 12 \times \frac{1.5}{5} = 3.6 \text{ c.p.s.}$$

p.p.m.で表わすと

$$\delta = \frac{12}{30} \times \frac{1.5}{5} = 0.12 \text{ p.p.m.}$$

化学シフトは p.p.m.値で表わすと、前問と較べてもわかる如く、照射電波の波長とは関係なく 0.12p.p.m.である。

Tiers による化学シフトの表わし方

プロトンの化学シフトを測定するのに内部基準としてテトラメチルシラン (T.M.S.) を使用して、この T.M.S.のサイドバンドを求め、これをもととして試料のプロトンの化学シフトを計算する方法である。T.M.S.

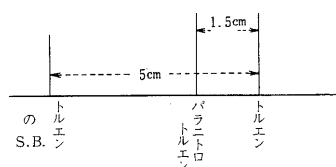


Fig 18

を基準に選んだのは、T.M.S.のプロトンはいずれも等価であり、ピークは 1 本しか出来ない。溶媒効果も少なく、Si の電気陰性度も小さい。またプロトンとしては非常に高磁場側にピークが出る。これより高磁場側に出るプロトンは殆どない等の理由による。

Tiers は τ 値によって化学シフトを表わしているのであるが、これは前述のサイドバンド法により、試料のプロトンと T.M.S.のプロトンとの化学シフトを p.p.m.値で求め、この値を δ p.p.m.とすると、 τ 値は次のように表わしている。

$$\tau = 10 - \delta$$

有機化合物では殆どどのものが、 τ 値 0 以上 10 以下である。

例 題 4

内部基準として T.M.S.を使用し、トルエンの四塩化炭素溶液の核磁気共鳴吸収を 60M.C.の電波を照射し、500c.p.s.の低周波変調を行なって測定した結果 Fig 19 のようであった。トルエンのリングプロトンと

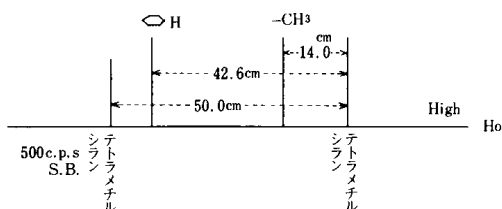


Fig 19

メチル基のプロトンの化学シフトを τ 値で求めよ。

解 答

リングプロトンの τ 値を求める。

$$\delta = 500 \times \frac{4.26}{50 \times 60} = 7.1 \text{ p.p.m.}$$

$$\tau = 10 - 7.1 = 2.9$$

メチル基プロトンの τ 値

$$\delta = 500 \times \frac{1.40}{50 \times 60} = 2.3 \text{ p.p.m.}$$

$$\tau = 10 - 2.3 = 7.7$$

リングプロトンの τ 値は 2.9, メチル基プロトンの τ 値は 7.7 と求められる。 τ 値は無名数であるが、時には 2.9τ , 7.7τ と表わす事もある。

例 題 5

前問と同様の条件にて 1.4 デホルミルベンゼン $\text{CHO} (\text{C}_6\text{H}_4) \text{CHO}$ の核磁気共鳴吸収を測定した結果 Fig 20 のようであった。CHO 基プロトンの τ 値を求めよ但し T.M.S.のサイドバンドとしては 600 及び 610c.p.s.の二つを記録した。

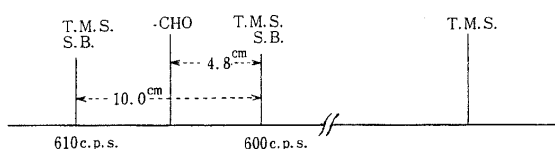


Fig 20

解 答

600c.p.s.と 610c.p.s.のサイドバンドの距離が 10 cm でこの間が 10c.p.s.に相当するから、比例関係によって CHO 基と T.M.S.600c.p.s.サイドバンドとの間の化学シフトは 4.8c.p.s.になる。従って CHO 基プロトンの T.M.S.プロトンに対する化学シフト τ は次のように求められる。

$$\delta = \frac{600 + 4.8}{60} = 10.08 \text{ p.p.m.}$$

$$\tau = 10 - 10.08 = -0.08$$

CHO 基プロトンの τ 値は -0.08 であり、このように τ 値は稀に負数で出る事もある。

例題 4 の方法と例題 5 の方法とでは、勿論例題 5 の方が正確な化学シフトの値が求められる。即ち例題 3 の方法の 2 本のサイドバンドの間隔を狭くする程誤差は少なくなってくる。然し実際は他のピーク等が重なって来て、

サイドバンドのとり方にも限界が出て来る。

あ と が き

このあと分子構造による化学シフト、スピン結合による分裂、熱緩和、装置の解説等が残っています。これ等については時期をみてまた書きたいと思っておりますが、他の参考図書をみて勉強して戴ければ幸いです。

文 献

- 1) L.M.Jackman (清水); 核磁気共鳴
- 2) 雑賀, 化学 20 **325** 1965
- 3) 橋本, 山本; 油化学 11 **591** 1962

☆

Nuclear Magnetic Resonance(I)

KEIITI FUZITA

(Kobe Customs Laboratory

6-chome Kano-cho, Kobe, Japan)

(Received Aug.16,1965)