

講 座

核 磁 気 共 鳴 吸 収 に つ い て()

藤 田 桂 一

- §1 核磁気共鳴吸収
- §2 プロトンの共鳴エネルギー
- §3 化学シフト
- §4 化学シフトの測定と表わし方

§5 化学構造と NMR スペクトル

有機化合物中のプロトンの、一定周波数のもとにおける共鳴磁場の強さを測定し、その値から、有機化合物の構造を確認するのが NMR の重要な目的である。この共鳴磁場の強さは、そのプロトンを含む官能基およびその周囲の結合状態によって定まるが、これ等の値については、化学シフト値 (ppm 或は τ 値) として、最近正確な多くのデータが集められて居り、その専門書も出ているので、それ等を見て頂く事として、ここでは主としてスピン - スpin 結合によるスペクトルの分裂について述べてみたい。

等価な結合状態にあるプロトンのスペクトルは、唯 1 本の吸収帯として記録され、その面積強度はプロトンの数に比例する。然し非等価なプロトンが隣接する炭素原子に結合した場合のように、接近して存在する時は、互に近接するプロトンのスピンの影響を受け、Fig 21 のよ

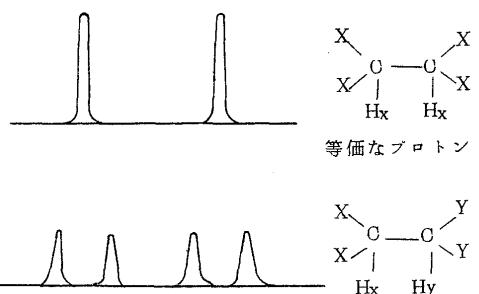


Fig 21
非等価なプロトン九州帯
の分裂

名古屋税關 分析室

名古屋市港区海岸通 5-2
名古屋税關監査部分析室

うに吸収帯の分裂が観測される。

これ等についてもう少し詳しく考えてみよう。Fig 22 はプロトン H/Y の、エネルギーを吸収して遷移する状態

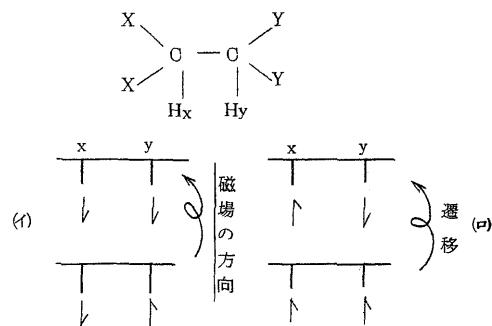


Fig.22 非等価なプロトンの遷移

を図で表わしたものである。Hy プロトンが遷移する時、Hx プロトンの磁場中におけるスピンの方向については (イ)(ロ)の2通りのみが考えられ、その各々の状態で Hy プロトンが矢印の方向に遷移する時、遷移エネルギーには当然差が出て来る。この差が共鳴エネルギーの差となり、吸収帯の分裂となつて観測されるのである。吸収帯が分裂した場合の化学シフトの値は、内部標準としてトリメチルシリコン(TMS)を使用した場合、その TMS の吸収帯から分裂した吸収帯の中心までの距離で、通常 τ 値或は ppm 値で表わす。そうして分裂した 2 本の吸収帯の間隔を cps で表わしたものとスピン - スpin 結合定数

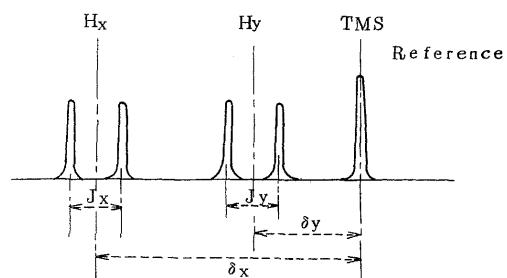


Fig.23 化学シフトとスピン - スpin 結合定数

核磁気共鳴吸収について()

Coupling Constant という。

化学シフトの値は Fig 24 のように磁場の強さ(従つ

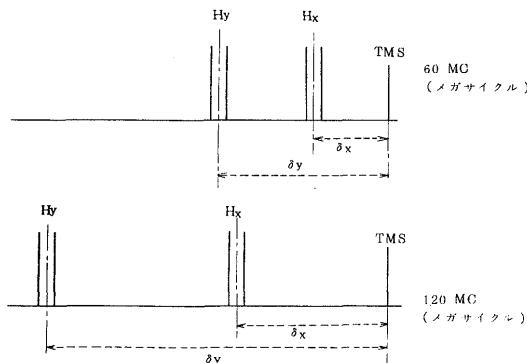


Fig. 24

て装置のメガサイクル数)に比例するが、J 値は磁場の強さに無関係な一定値である。従って数本のピークが化学シフトによるものか、或はスピン - スピン結合による分裂が明らかでない時は、その磁場の強さを変化させて、吸収帯間の距離の変化を測ってやる事により明らかにする事が出来る。スピン - スピン結合は C - C 間に更に炭

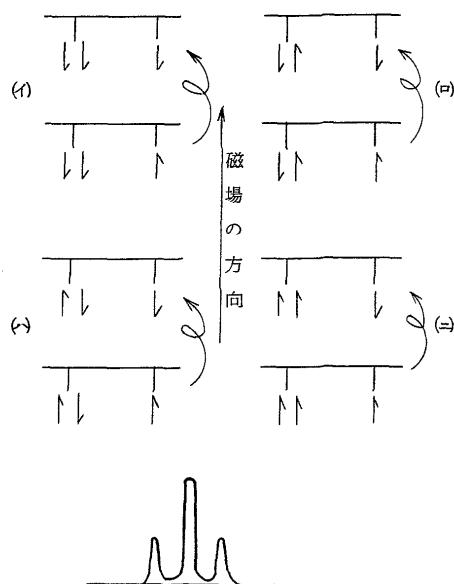
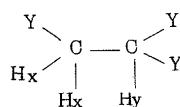


Fig. 25 非等価プロトンの遷移と分裂

素原子が 2 個も入ると殆んど観測されない。

次に更に Hx プロトンが 1 個増加した Fig 25 のような場合の Hy プロトンの吸収帯の分裂について考えてみる。2 個の Hx プロトンのスピン方向は Fig 25 の如く 4 通り考えられ、夫々の組合せについて Hy プロトンが遷移を行うので、遷移エネルギーも 4 通り考えられる。

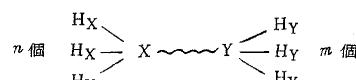
然しその中(口)と(ハ)は 2 個の Hx プロトンのスピン方向が逆で、Hx プロトンによる影響は殆どないのと同じであり、その遷移エネルギーも等しい。従つて実際は 3 通りの遷移エネルギーが考える事になり、Hy プロトンの吸収帯は 3 本に分裂する。また 4 通りのスピン状態の存在確率は大体同じと考えられるから、スペクトル強度は(口)(ハ)一緒になったスペクトルが一番強く他の 2 倍であり、3 本の中間に認められる。2 個の Hx プロトンは等価であり、その吸収帯と Coupling する Hy プロトンは 1 個があるのでその分裂は 2 本だけである。

一般に x, y 原子に夫々等価なプロトン Hx, Hy (Hx, Hy は等価ではない)が m, n 個結合している時その分裂数は次のようにある。

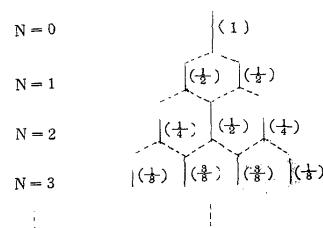
Hx の分裂数 $(n+1)$ 個

Hy の分裂数 $(m+1)$ 個

また分裂した時の夫々の吸収帯の面積強度は Fig 26 のように表わせる。



H の吸収の分裂 (Hx の場合も同様)



実線の数は分裂数()内
の数字は強度比を示す

Fig. 26 スピン - スpin 結合による分裂とその強度

今エタノールの NMR スペクトルについて考えてみる。

低分解能 NMR スペクトルにおいては Fig 27 のように

講 座 : 藤 田

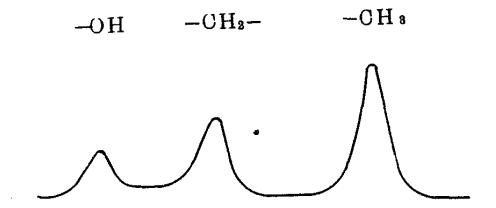
3 本の吸収帯, 即ち $\text{OH}_1 - \text{CH}_2 -$, CH_3 ・プロト

Fig. 27
エタノール低分解スペクトル

ンのスペクトルが得られるだけで, その面積強度は夫々のプロトン数 $1:2:3$ に比例している。ところが通常使用される高分解能スペクトルでは, Fig 28 のように

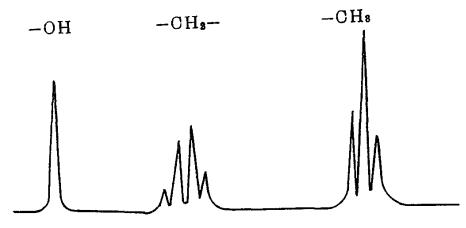


Fig. 28
エタノール高分解能スペクトル

これ等の分裂或は分裂したものの強度が規則正しく保たれるためには, H_x, H_y プロトンの J 値が, 両プロトンの化学シフトの差に比べ非常に小さい事が必要である。

$$J \times Y < < 18x - \delta y$$

この条件がみたされなくなると, 分裂吸収帯の対称性が段々とくずれて来る。この状態をスチルベンの種々の置換体について考えてみる。スチルベンのビニレン基に結合しているプロトンの NMR は, 2 個とも等価であるので, そのスペクトルは 1 本であるが, このスチルベンの 1 つのベンゼン核の P - 位の H を主々の置換基で置換した場合, どのようにスペクトルの状態が変化してゆくか検討してみる。ベンゼン核に置換基を有する Fig 29 のようなスチルベン誘導体のビニレン基につく 2 個のプロトン - スピン結合による分裂がみられ, 多重線となつてあらわれる。 CH_3 プロトンは CH_2 プロトンと Coupling して 3 本に分裂し, CH_2 プロトンは CH_3 の 3 個のプロトンと Coupling して 4 本に分裂する。プロトンは非等価なため, 互にスピン - スピン結合

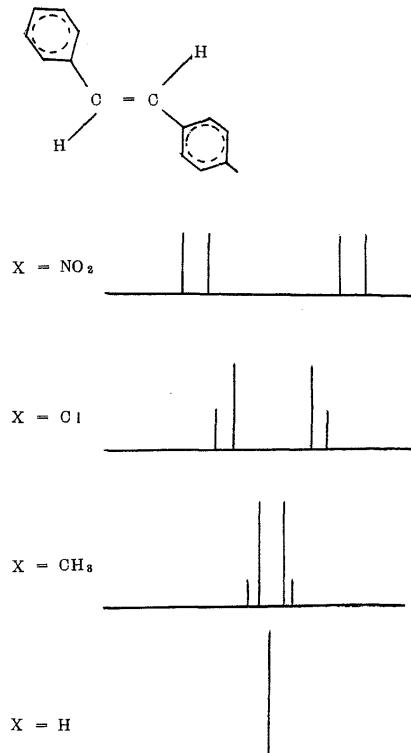


Fig. 29

(Coupling)を行ひ, 吸収帯は夫々 2 本ずつに分裂する。その置換基を $\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CH}_3$ 基と変化させてゆくに従い, Fig 29 に示す如く $J \times y$ と $18x - \delta y$ の値の差が小さくなり, それにつれて分裂した吸収帯が変化して来る事がわかる。即ち分裂して出来た吸収帯の対称性がくずれて来て, 遂にスチルベンになって $\delta x - \delta y = 0$ となり, スペクトルは 1 本になってしまふと考えられる。これは吸収帯が 3 本 4 本に分裂した場合も同様である。このような $18x - \delta y$ の値が $J \times y$ の値に近い化合物は割合多く, 解析も難しくなつて来る。

§ 6 化学構造と NMR スペクトル

種々の化合物についての NMR スペクトルの解析を試みる。各図中 J 値を示すグラフ間隔は見やすくするため実際より大きくした。強度は長さに比例させてあらわした。また解析を理解しやすくするため, 典型的な吸収帯について考えたので, 実際のスペクトルとは幾分差異のあるところもある。

核磁気共鳴吸収について()

(1) クロロニチレンのNMRスペクトル

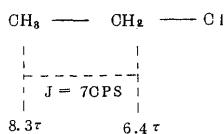


Fig. 30

Fig.30 は次の事柄をあらわしている。

CH_3 - プロトンの r 値 8.5

- CH_2 プロトンの r 値 6.4

CH_3 - と - CH_2 - プロトン間の r 値 7CPS

この場合の吸収帯の分裂はエタノールの場合と同じであるが, C_1 と CH 基の結合によつて影響の差により, 化学シフトの r 値は異つてゐる。

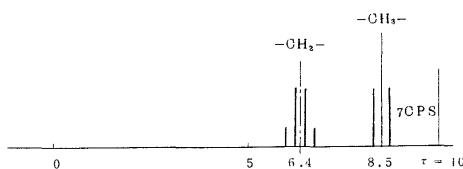


Fig.31 クロロエチレンのNMR

(2) 酢酸エチルのNMRスペクトル

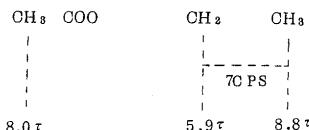


Fig. 32

60MC (メガサイクル) の Spectrometer を使用し, TMS の内部標準を使って, TMS の SB(サイドバンド) を 300CPS 低磁場に入り, NMR スペクトルを測定した。

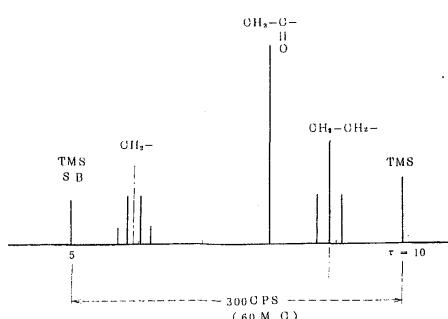


Fig.33 酢酸エチルのNMR

内部標準の TMS と SB の吸収帯の間が 300CPS であるので, これを ppm に換算すると 5ppm となり, SB の r 値は 5 となる。(前報§4 参照)

CH_3 - COO - プロトンは - CH_2 - プロトンとはその間に - COO - 基があるので殆ど Coupling せず, 1 本の吸収帯となり, CH_2 プロトンは CH_3 と Coupling して 4 本の吸収帯に分裂し, その強度比は 1:3:3:1 である。 - CH_3 プロトンは隣の - CH_2 - プロトンと Coupling し, 1:2:1 の強度比で 3 本に分裂する。 CH_3 - COO - , - CH_2 - , - CH_3 各々のグループ毎の強度比はプロトンの数に比例するから 3:2:3 である。

(3) アセトアルデヒドのNMRスペクトル

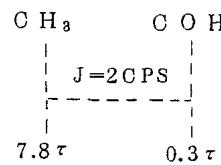


Fig. 34

CH_3 - 基のプロトンは - CHO 基プロトンと Coupling して 2 本に分裂し, その 2 本の強度比は勿論 1:1 である。

- CHO プロトンは CH_3 - の 3 個のプロトンと Coupling して 4 本に分裂し, その強度比は 1:3:3:1 となる。

- CHO プロトン吸収帯はプロトン中特に低磁場に化学シフトする。

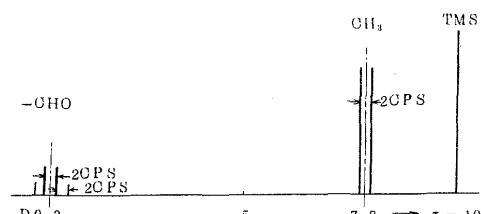


Fig.35 アセトアルデヒドのNMR

(4) イソプロピルエーテルのNMRスペクトル

この場合は CH_3 基 4 個とも皆等価であり。 - CH_2 - 基 2 個も等価である。従つて CH プロトンは 2 個の等価な CH_3 基プロトンに影響されるが, この様な場合は 6

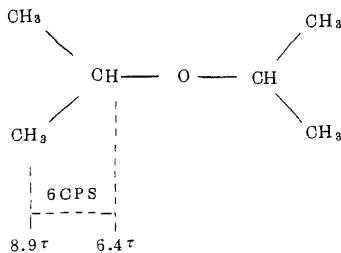


Fig.36

個の等価なプロトンと Coupling を行うのと同様に考えられ, 7 本に分裂する。その強度比は 1:6:15:20:15:6:1 である。CH₃ プロトンは CH プロトンと Coupling するだけであるので 2 本に分裂するのみである。

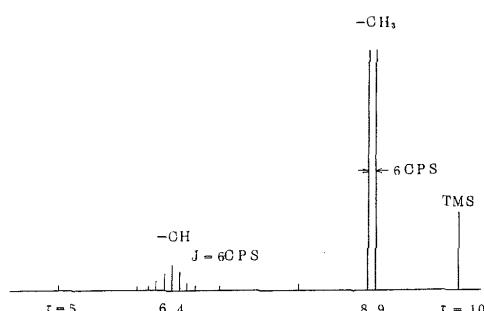


Fig.37 イソプロピルエーテルの NMR

(5) 1.3ジクロロプロピレンのNMRスペクトル

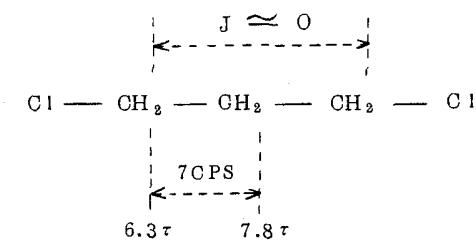


Fig.38

この場合も中央の -CH₂- プロトンは両側の 4 個の等価なプロトンと Coupling すると考えられ 5 本に分裂する。C 1 - CH₂ - プロトンは 4 個とも等価であり, -CH₂- との Coupling により 3 本に分裂する。

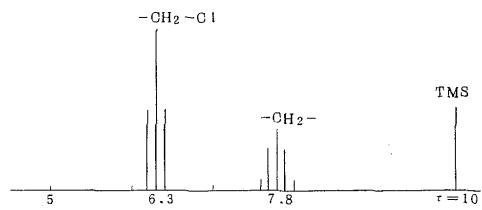


Fig.39

1.3 ジクロロプロピレンの NMR

(6) 桂皮酸の NMR スペクトル

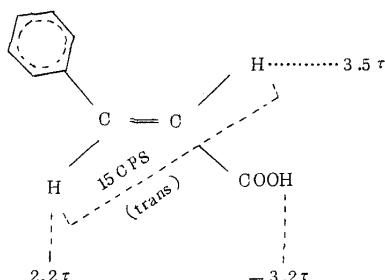


Fig.40

ピニレン基の 2 個のプロトンは非等価であるため互に Coupling して 2 本ずつに分裂する。また -COOH プロトンは非常に低磁場 (-3τ) に吸収帯があらわれる。

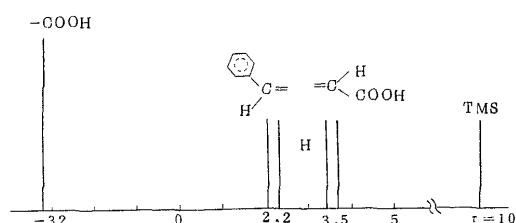


Fig.41 桂皮酸の NMR

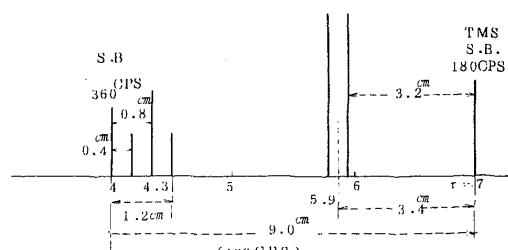
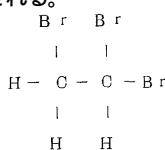
(7) 分子式 C₂H₃Br₃ の NMR スペクトルからその

Fig.42

構造を推定しその化学シフトと結合定数を求める。但し 60MC で測定し内部標準として TMC を使用して 180,360CPS の SB を記録した。

分子式中にプロトンは 3 個存在、ピークは 2 ケ所に夫々 2 本 3 本に分裂している事が予想されるので、等価な 2 個のプロトンと非等価な 1 個のプロトンを持つ次の構造が推定される。



夫々のプロトンの J 値および r 値の計算

$$180\text{CPS} \div 9 = 20\text{CPS}$$

チャート上 1cm は 20CPS である事を知る。

J 値 ピーク間隔はいずれも 4mm であるから

$$20\text{CPS} \times 0.4 = 8\text{CPS}$$

J 値は 8CPS である。

r 値 TMS シグナルに対する 360CPS サイドバンドの化学シフトを ppm で表わすと

$$360 / 60 - 6\text{ppm}$$

従って r 値は $10 - 6 = 4$

である。

OH_2 プロトンの r 値

$$3.4 \times 20 + 180 = 248\text{CPS}$$

$$248 / 60 = 4.1 \text{ ppm}$$

$$r = 10 - 4.1 = 5.9$$

CH プロトンの r 値

$$0.8 \times 20 = 16$$

$$(360 - 16) / 60 = 5.7 \text{ ppm}$$

$$r = 10 - 5.7 = 4.3$$

(8) 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ なる物質の NMR スペクトルからその構造を推定する。

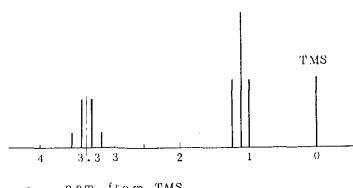
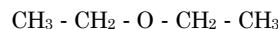


Fig.43

3.3 ppm の 4 本の分裂したピークは、等価な 3 個のプロトンを有する基、即ちメチル基に隣接している事が

推定され、1.1ppm の 3 本のピークは等価な 2 個のプロトン即ちメチレン基に隣接しているものと考えられる。また特に - OH 基にもとづくプロトンのピークが認められない事から、酸素原子はエーテル結合なる事が推定され、これ等を結合すると次の構造が推定される。



(9) 分子式 C_3H_6 なる化合物の NMR スペクトルからその構造を推定する。

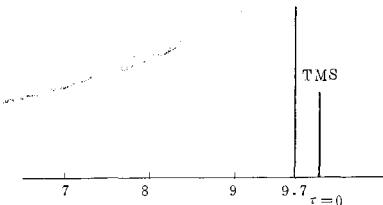
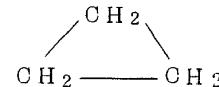


Fig.44

吸収帯が 1 本だけであるから 6 個のプロトンは皆等価である筈である。従ってそのためには構造は次のようにでなくてはならぬ。



シクロプロパンのプロトンは、非常に高磁場にあるのが特徴である。

(10) 分子式 C_8H_{10} なる化合物の NMR スペクトルからその構造を推定する。

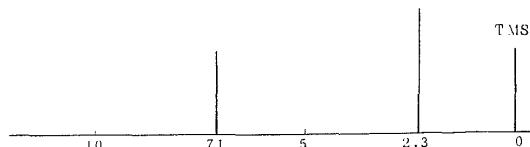


Fig.45

プロトン 10 個はそのスペクトル強度より 6 : 4 の 2 種の等価なプロトンに分れている事を知る。またその分子式から不飽和度が高く環状構造をなしている事も考えられる。r 値 2.3 の吸収帯は、ベンゼン核側鎖メチル基プロトンのピークが出る位置である。これ等から総合して次の構造式が考えられる。

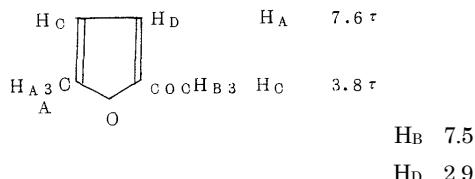
講 座 : 藤 田



(11) 次の構造を有する化合物の NMR スペクトル

(H の傍の ABCD はプロトンを区別するための

記号である)



H_AとH_Cの間のJ値 1CPS

H_CとH_Dの間のJ値 5CPS

H_D と H_D の間では Coupling は殆どない。

H_c プロトンの分裂は HD プロトンにより 5CPS なる J 値で 2 本に分れ, その各々が更に H_A の 3 個のプロトンにより 4 本ずつに分れる。従って全部で 8 本に分裂する事になる。 H_A, HD プロトンは H_c により 2 本に分裂し, H_B プロトンは他のプロトンと離れているので, Coupling しない。

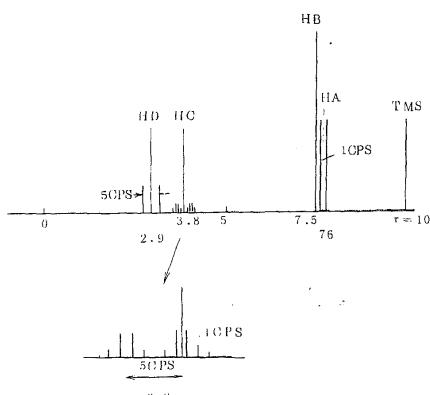
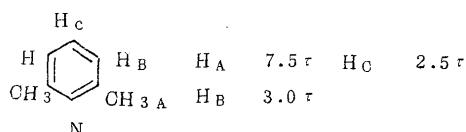


Fig. 46

(12) 2-6ジメチルビリデンのNMRスペクトル



H_CとH_Bの間のJ値 8CPS

他は殆ど Coupling しない。

H_c と H_B の間の Coupling は、-CH-CH₂-構造におけるプロトン間の Coupling と同じと考えてよい。従って H_c の吸収帯は 3 本となる。 H_B プロトンは H_c により 2 本に分裂し、CH₃ プロトンは殆ど Coupling しないので吸収帯は 1 本である。

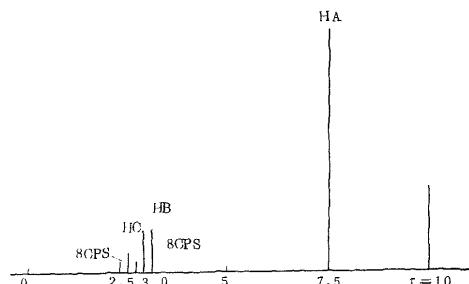


Fig.47

2.6 ジメチルビリデンの NMR

(13) $C_2H_6O_3S$ なる分子式を有する化合物の NMR スペクトルからその構造を推定する。

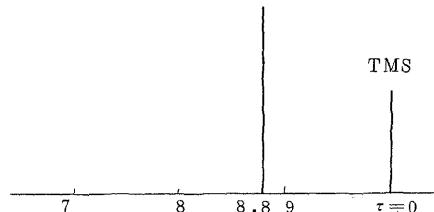
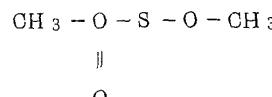
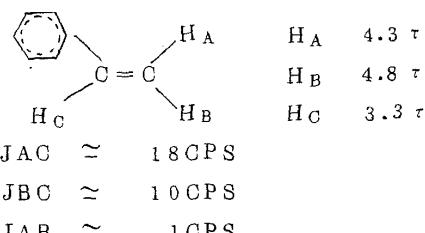


Fig.48

吸收帯が 1 本である事より、プロトンが皆等価である事がわかる。従って C_2H_6 は 2 個のメチル基でなくてはならない。従ってその構造は次のように考えられる。



(14) 3毛レシのNMRスペクトル



H_A プロトンは H_c プロトンと Coupling して J 値 18CPS で 2 本に分裂し, 更に H_B との Coupling によりその各々が J 値 1CPS で 2 本に分裂する。 H_B プロトンは H_c プロトンにより 10CPS で 2 本に分裂し, 更に H_A プロトンにより 1CPS で 2 本ずつに分裂する。 H_c プロトンは H_A により 18CPS で 2 本に分裂し, 更に H_B プロトンにより 10CPS で 2 本に分裂する。

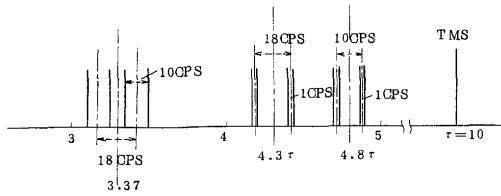


Fig.49 スチレンのNMR

あとがき

核磁気共鳴吸収について入門的な事柄を2回に亘って掲載した。定性的な表現であるため、細部に亘ってはいろいろと不合理な点も認められたと思はれるが、核磁気共鳴吸収の概念がこれによって少しでも得られれば幸である。

参考文献

- 1) L M. Jackman (清水): 核磁気共鳴
- 2) 雜賀, 化学, 20 325 1265
- 3) 橋本, 山本: 油化学会報 11 591 1962
- 4) 藤原, 菅原: 実験化学講座 1 - 1 上 517 (1956)
- 5) 山本, 機器分析ハンドブック 825 (1965)

Lecture

Nuclea Magnetic Resonance()

KEIICHI Fujita

Nagoya Customs Laboratory 5 - 2

Kaigandori Minato - ku, Nagoya, JAPAN

(Received May 29, 1966)