

講座

核磁気共鳴の基礎と解析(1)

黒 岩 清

1 はじめに

いろいろな物質の分子構造を決定する手段として、近年核磁気共鳴装置(NMR)が一般化されつつある。ある未知試料の分析に際し、赤外スペクトルが有力な分析手段として利用されているが、常に満足される結果が得られるとは限らない。例えば、エチルベンゼンの赤外スペクトルは芳香族-置換体の吸収と飽和アルキル基の吸収を認めることができるが-CH₂-基であるか-CH₂-CH₃基であるか、更にはもつと長い鎖であるかは判定し難い。このような場合にNMRが決定的な知見を我々に与えてくれる。勿論、ガスクロマトグラフィーも多成分系の混合比率、物質の同定に強力な

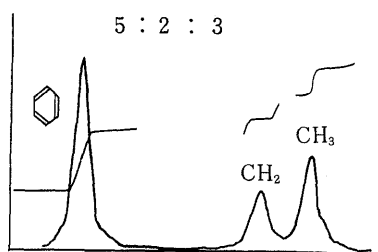


Fig.1 エチルベンゼンのNMR

知見を与えてくれる。例えば Fig.1 において、エチルベンゼン中の各原子団に含まれている水素原子数の比率は5:2:3である事がわかる。これによりベンゼン-置換体が一個、-CH₂-基が一個、-CH₃基が一個存在することが容易に解析できる。

Table 1 は NMR と赤外スペクトルの簡単な比較を列記した。このように NMR スペクトルは赤外スペクトルでは得られない情報を提供してくれる。しかしそれだから NMR が赤外線吸収に優るという事は決してない。赤外線吸収スペクトルのピークの位置に関する経験則は Bellamy の著書、Colthup の表などにまとめられているが、NMR で得られる知見とは、質的に異なっているので両者を相補的に用いるのが賢明である。

Table 1. NMR と IR の比較表

	NMR	IR
測定条件	溶液(注) ⁽¹⁾	気体、固体、液体
ピーク数	少い	多い
同定手段	劣る	優る
対象物質	プロトン (H ¹)(注) ² 全ての原子団	
異性体検出	劣る	優る
Tacticity	優る	劣る
結合様式	優る	劣る
分子骨格の	優る	やや劣る

Conformation

(注)1 .NMR による分子構造の決定方法として広幅 NMR (Broad Line NMR) と高分解能 NMR との二つがあつて、広幅 NMR はポリマー等の固体状態を測定するために用いられる。しかし広幅 NMR の測定は通常たいへん手数のかかるもので、解析も困難で、あまり研究されていない。この広幅 NMR の時に固体試料が用いられ、一般的な高分解能 NMR は溶液で測定する。

(注)2 . 測定の対象となる原子核種は、磁気モーメントをもったものであれば良く ¹H, ¹⁹F, ³¹P, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁷O, ¹³C, ¹⁰B, ¹¹B, ²H などはみな測定可能であるが、現在までは ¹H, ¹⁹F の研究が大多数を占めている。

2 NMR の原理

或る原子核は磁気的な性質を有する。核磁気共鳴は核磁気を有する原子核と磁場との相互作用にもとづく現象である。従つて核磁気を有しない(質量数と電荷が共に偶数である ¹⁶O の如きもの)ものは測定することができない。原子核の磁気的性質とは角運動量とスピ量とで表わすことができる。スピンをもつ原子核は常に磁気能率を有し、核のスピン量子数を I とすると核の磁気能率の大きさ μ は

$$\mu = I h / 2 \quad (1)$$

で表される。ここで I は核の磁気回転比, h は Planck の定数である。このような磁気核が一樣な静磁界 H₀ のなかに孤立している場合、量子力学によると、その磁気能率は任意の方向に向くことができず方向量子化をうけるのでその H₀ 方向の成分 μ_z は

$$\mu_z = m h / 2 \quad \dots \dots (2) \text{ となる。}$$

ただし m は磁気量子数で I, I + 1, - I + 1,

-I の計 $2I + 1$ 個のうちいずれかの値をとる。従ってこの場合核の磁気エネルギーは

$$E_0 = \mu_z H_0 = -\frac{h}{2} \quad \text{om} \dots (3)$$

となり等間隔の $h/2$ の $2I + 1$ 個のエネルギー準位に分かれる (Fig 2) これを Zeeman 効果と呼ぶ。ただし, $\omega = H_0 \cdot \dots (4)$ である。ここで ω は歳差運動の角速度である。等間隔 $h/2$ ω は (4) と (1) 式より $1/I \cdot \mu H_0$ とも書ける。

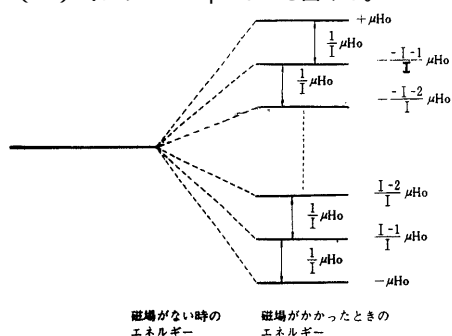


Fig.2 スピン I の原子核が H_0 の磁場に置かれたときに生ずるエネルギー準位, 隣接する準位の間隔はすべて $1/I \mu H_0$ ($h/2 \omega$) である。

^1H について書けば $I = 1/2$ であるからエネルギー準位は 2 個のみで次の Fig. 3 の如くなる。

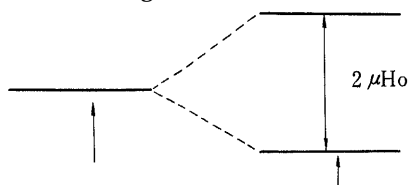


Fig.3 磁場がないとき 磁場が H_0 のとき

各エネルギー準位に存在する原子核の数は平衡状態では Boltzman の分布則に従う。したがって下の準位から上の準位に飛び上る。そして上の準位が外部へエネルギーを与え、自ら下の準位に落ちるため外部から電磁波が加えられている間は常に電磁波を吸収する, すなわち, NMR が起る。このようにして ^1H の NMR が起る共鳴条件は

$$2\mu H_0 = h\nu_0 \dots (5)$$

H_0 と ν_0 は比例しているの

$$\nu_0 = \frac{1}{2} \times H_0 \left(\frac{1}{2} = 2\mu/h \right) \dots (6)$$

3 化学シフト

^1H の共鳴条件を満足すると原子核の NMR スペクトルは認められるが, それだけではどんな ^1H も一本のシ

グナルしか与えることができない。しかし実際は Fig 4 の (a), (b), (c), (d) の如く変化に富んだピークが異なっ

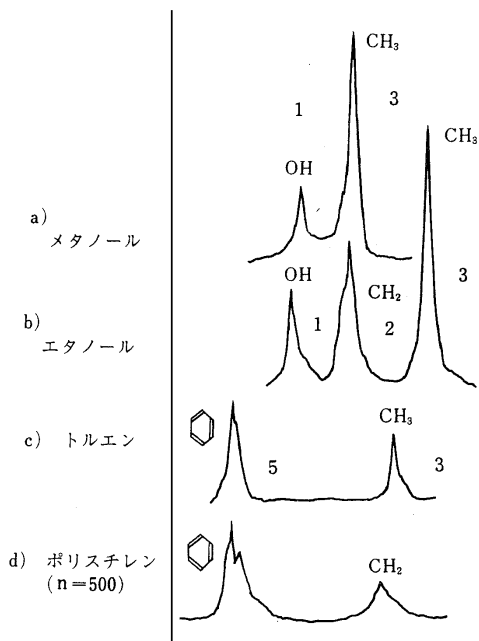


Fig.4 原子団の化学シフトと面積強度

た位置に認められる。すなわち, ベンゼン核のプロトン, OH 中のプロトン, CH_2 中のプロトン, CH_3 中のプロトンとシグナルの位置を変化し, 同じ CH_3 基のプロトンでもトルエンとエタノールでは異なる。これが NMR の最も優れている点である。

さて, 我々は更に進んで (5) 式の ^1H の共鳴条件を更に検討しなければならない。なぜならば (5) 式の共鳴条件の式は原子核についての式であって, 実際は原子核の廻りに電子が分布している事を無視した式である。

これは Fig.5 に示すように外部磁場 H_0 がかけると電子は矢印の方向に円運動を行なうので, 円の中心の原子核に電子の運動によって生ずる磁場 H' が外部磁場 H_0 と反対方向に生ずる (反磁性効果)。したがって原子核に加えられる磁場の強さは H_0 ではなくて, $H_0 + H'$ となりそのために (5) 式を満足しないため共鳴が起らない。このように原子核については全てのプロトンの共鳴条件は唯一つであるが, 電子を考慮すると無数の共鳴条件が存在する。したがって, この場合には $H_0 + H'$ の外部磁場をかけなければ共鳴は起らない。電子の反磁性効果は一般に電子密度に比例するから X-H 結合を有する分子は X の電子陰性度が大きくなると原子密度が

小

さくなり、局所磁場 H' が小さくなり、共鳴は低磁場に起る。このように核外の電子が磁的に核をしゃへい

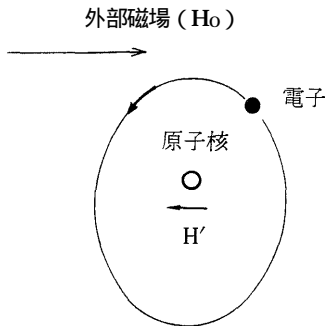


Fig.5 電子によって原子核の位置に生ずる反磁場

し、その結果、核の受ける磁場の強さは与えられた磁場と同じ強さでない。(Fig.6) この核外電子のしゃへい効果がその原子の化学結合型に関係する。このよう

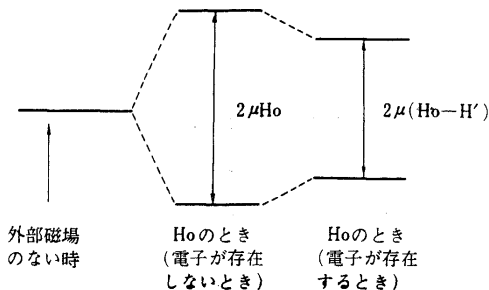


Fig.6 核外電子が存在するときのエネルギー準位

に或る任意に選んだ共鳴線(通常 TMS を用いる)から測ったある他の構造状態にある核の共鳴周波数の距りを一般に化学シフトと呼んでいる。即ち、非等価なプロトンは異なった位置に NMR の吸収を示す。化学シフトの原因は複雑でまだ理論的に完ぺきな結論に到っていないため現状では経験則で整理されている。

4. スピンスピン結合

Fig.4 の各シグナルは更に磁場の均一度をあげると Fig.7 の如くエタノール、エチルベンゼンの CH_2 のピークは4本に、 CH_3 のピークは3本に分裂する。このように分裂の起る原因を考えてみよう。 CH_3 基のとなりの原子団 CH_2 基には等価な2個の 1H が存在する。そしてそれらの各々が形のスピンを有するから CH_2 全体として Fig.8 の如く三つの合成スピンのあり、これが C-C 結合を通じてとなりの CH_3 基 1H の原子核に影響を及ぼし、 CH_3 基のシグナルが3つに分裂する。そ

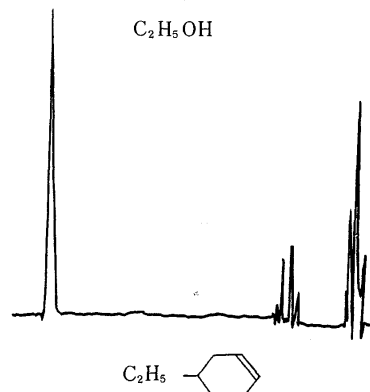
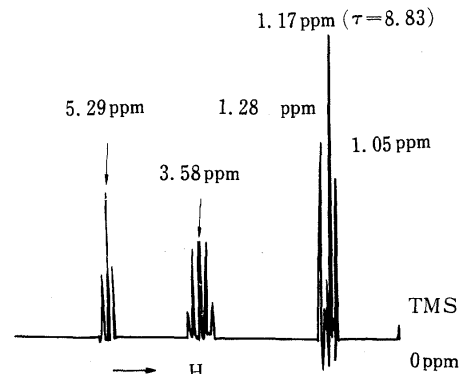


Fig.7 分解能 10^{-8} のピークの強度比は1:2:1となる。

全スピン	ピークの比
+++ = +1	1
++- = 0	2
+-+ = -1	1

Fig.8 CH_2 中の2個の 1H のとり得るスピンの状態

この分裂したピークの間隔はそれぞれ等しい、このように分裂は $n + 1$ 個起る。この相互作用の大きさを表わす量をスピン結合定数(J)と呼ぶ。例えば、或るシグナルが等間隔な4本のピークに分裂し、その強度比が1:3:3:1であれば、その核の近傍に $1/2$ の等価な核が3個存在する事が解り、スピン結合定数の大きさから、その近傍にある核がどのくらい遠くにあるか、またどのような角度を保っているか知る事ができる。ここでとくに重要なのは Fig.9 に示すような C-C 単結合の両側に存在するプロトン間のスピン結合による分裂である。 CH_1 と CH_2 とのねじれの角 の変化によ

ってピークの分裂の大きさは著しく変化する。したが

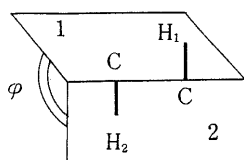


Fig.9 Dihedral Angle

ってピークの分裂を測定すれば のだいたいの大きさが解り Conformation の決定に大いに有効である。分裂の法則が成立する条件はFig.10のように二つの原子団の化学シフト()がスピン結合定数に比べて大きくなければならない。

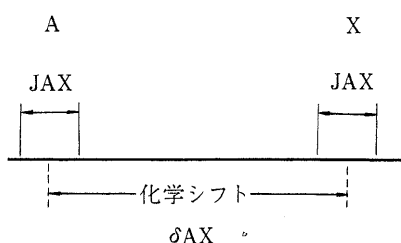


Fig.10 AX系のスペクトルの分裂

5 時間平均効果

時間平均の効果はNMRに独特のもので、化学シフトの異なるプロトン間に相互作用がある時、各Siteに滞在する時間が短くなると化学シフトは赤外スペクトルの如く観測されず両者の中間に一本のシグナルしか認められない。例えばジクロロエタンは溶液中でGauche, Transの2型があるがNMRでは常温で一本のシグナルを与える。これはGauche(1) Trans Gauche(11)の各siteに滞在する時間が常温では数十分の一秒よりはるかに小さいことを意味する。(Fig.11)

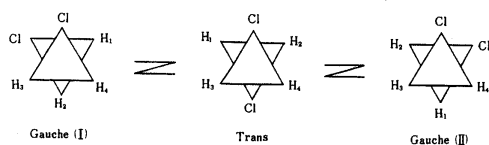


Fig.11 1, 2ジクロロエタンの回転異性体

このように高分解能NMRが必須の研究手段となった原因はこれらの化学シフト、スピン結合、時間平均の効果の三つの現象によるものと考えられる。

6 NMRの解析

赤外スペクトルにおいて、原子団の特性を表わすものとしてBellamyの成書、およびColthupの表などがあると同様にNMRにもいろいろのデータ集や図表がある。

定性的には次の一般法則がある。

- (1) 同一分子中で化学的に等価な原子核は同じ位置にシグナルを与える(NMRスペクトルの横軸)。
 - (2) 同じような原子団はだいたい同じ位置にピークを示す。
 - (3) ピークの面積強度は各原子団に含まれているプロトンの数に比例する(NMRスペクトルの縦軸)。
- これらによって定性的にピークの帰属、プロトン数が見当つく、そして更に構造の知見を求めるには、まず各ピークの位置と強度から数学的な処理によって化学シフトと結合定数を求めなければならない。

次にいくつかの実例をあげ、それぞれについて説明しよう。

例題1. ベンゼンのNMR

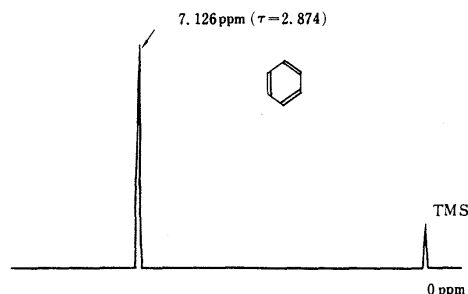


Fig.12 ベンゼンのNMR

Fig.12のようにベンゼン中のプロトンは水素、メタンと同様に6個のプロトンは化学的に等価な一種類だけを含むのでただ一本のスペクトルとなる。この型のをA_n型と呼ぶ

例2. ニトロベンゼンのNMR (Fig.13)

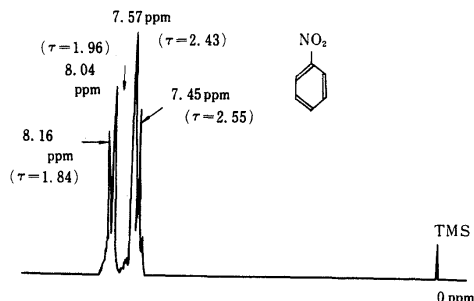


Fig.13 ニトロベンゼンのNMR

ニトロベンゼンは芳香族一置換体のためと NO_2 が極性基のためベンゼン中のプロトンは等価でなくなり4本のシグナルが認められる。

例3．パラクロルフェノール (Fig.14)

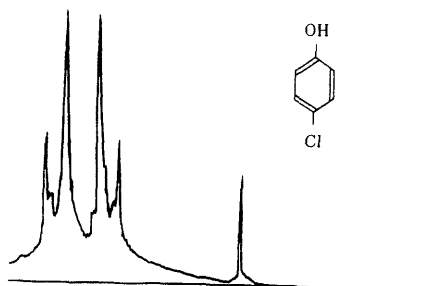


Fig.14 パラクロルフェノールのNMR

パラクロルフェノールは芳香族二置換体でFig.15のような結合定数があり、独立な結合定数は J_{12} , J_{14} , J_{13} , J_{34} の4種数なのでプロトンのシグナルが4本認められる, 典型的な A_2B_2 型スピン構造を示す。分子の対称性により $J_{13} = J_{24}$, $J_{14} = J_{23}$ である。したがって独立なものは J_{12} , J_{14} , J_{13} , J_{34}

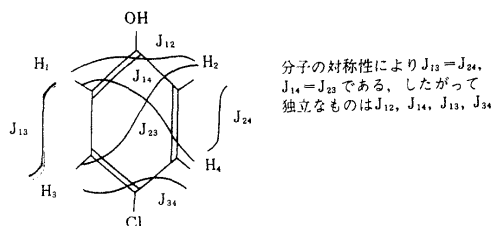


Fig.15 パラクロルフェノールにおけるスピン結合定数

例4．ポリオキシメチレンのNMR (Fig.16)

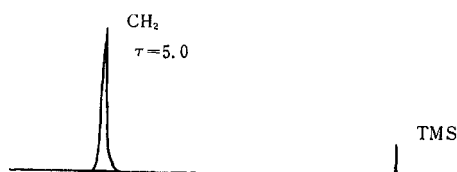


Fig.16 ポリオキシメチレンのNMR

ポリオキシメチレン ($-\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$) の各メチレンプロトンはFig.17の如く皆等価であると考えられ, しかも隣接するメチレン基間のプロトンの結合はほとんど0に等しい。すべての J_1 はほとんど0に等しい。

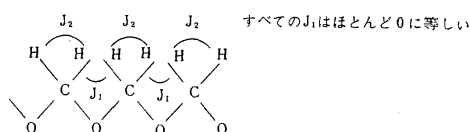


Fig.17 ポリオキシメチレン

つぎにポリオキシメチレンと $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ との共重合物では $-\text{OCH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の各々に含まれるプロトンは互に等価でないで異なった位置に化学シフトをもつ, $-\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$ では $\tau = 6 \sim 7$ である。

例5 ポリブタジェンとその塩素化物のNMR (Fig.18)

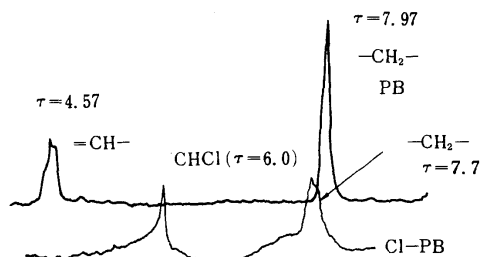


Fig.8 ポリブタジェンとその塩素物のNMR

$\tau = 4.57$ の $=\text{CH}-$ は塩素附加されたことによって $\tau = 6.0$ に CHCl のプロトンに変わり, ポリブタジェンの $-\text{CH}_2-$, $\tau = 7.97$ は塩素化ポリブタジェンでは隣りのCに塩素が附加された結果, 低磁場にシフトしている。

む す び

まだ他にも重要な問題があるが, 専門的なことを専門外の人にも理解していただくという趣旨として平易に説明した。NMR のエレクトロニクス及び高度の理論は他の成書を参照されたい。

参 考 書

1. E. R. Andrew "Nuclear Magnetic Resonance" Cambridge Univ. Press (1955)
2. J. D. Roberts "Nuclear Magnetic Resonance" McGraw-Hill, New York (1959)
3. 額田健吉; 核磁気共鳴法, オーム社 (1964)

- 4 . 藤原鎮男, 菅原 忠 “核磁気共鳴” 実験化学構
座, 基礎技術 (上), 丸善 (1957)
- 5 . Emsley, T. W. Feeney, J., Sutcliffe, L. H.,
“High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy” Pergamon Press, Vol.1
(1965), Vol.2 (1966)
- 6 . 中川直哉 “NMR スペクトルの解釈” 共立 (1966)

**Principles of High-resolution Nuclear
Magnetic Resonance**

Kiyoshi Kuroiwa

Central Customs Laboratory
531 Iwase, Matsudo, Chiba.

- Received July 31, 1968 -