

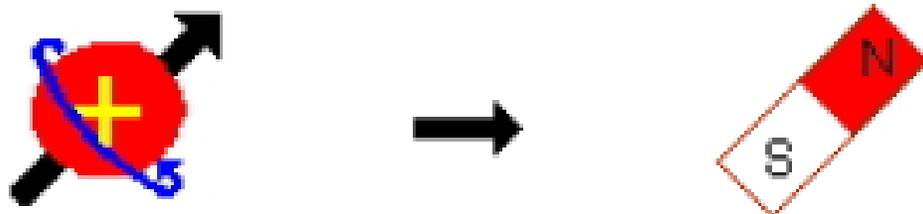
# 平成30年度 物理化学概論

磁気分光学：NMR

九州工業大学 竹中繁織

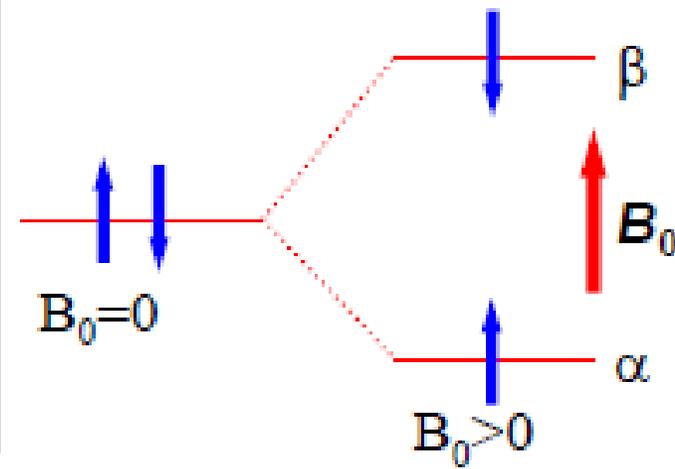
## NMRの原理

原子核の中には、水素原子核(陽子)のように**小さな磁石としての性質(磁気モーメント)**を持っている原子核がある。このような原子核は、コマのように軸を中心に自転する性質(**スピン**)を持っている。



そして、小さな磁石である原子核を含む分子に磁場を作用させると、分子と磁場の間に磁気的な相互作用が生じ、原子核はいくつかのエネルギー状態を持つようになる。そして、これらの状態間の遷移にともなって電波の吸収が観測される。

スピン  $\frac{1}{2}$  の核は 2 つの状態を持ち、  
 “up” または “down” スピンと呼ばれる  
 こともあるが、通常は “ $\alpha$ ” または “ $\beta$ ” ス  
 ピンと呼ばれる。これらの状態は磁場  
 ( $B_0$ ) の中ではエネルギーが異なるが、  
 磁場がない状態では縮重している。



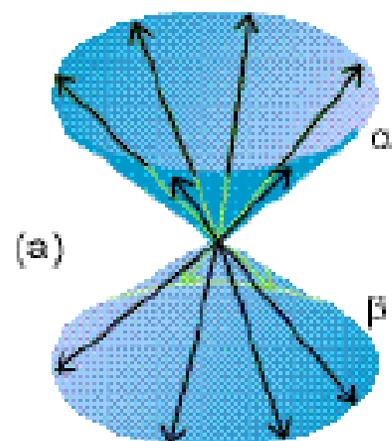
$$I_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle$$

$$I_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle$$

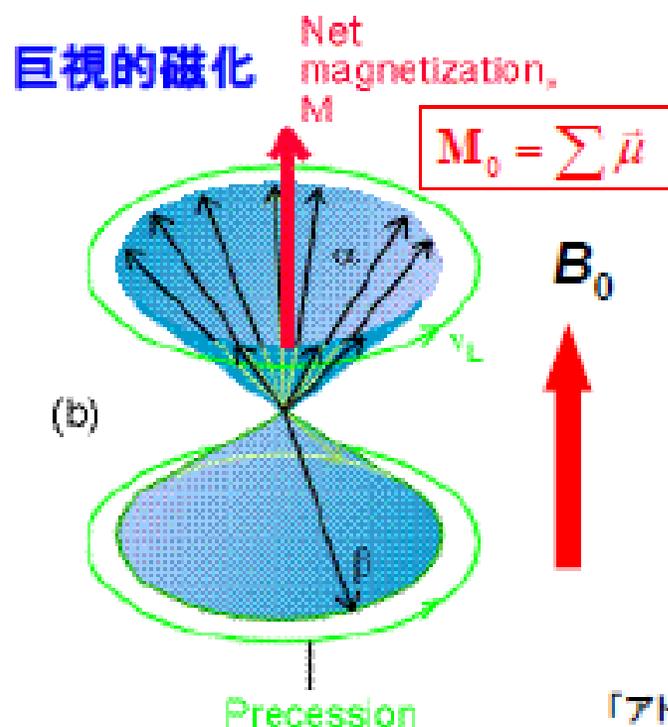
$$I \cdot I |\alpha\rangle = \hbar^2 [I(I+1)] |\alpha\rangle$$

$$I \cdot I |\beta\rangle = \hbar^2 [I(I+1)] |\beta\rangle$$

$\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンはエネルギーは異なるが、角運動量の大きさは等しい。



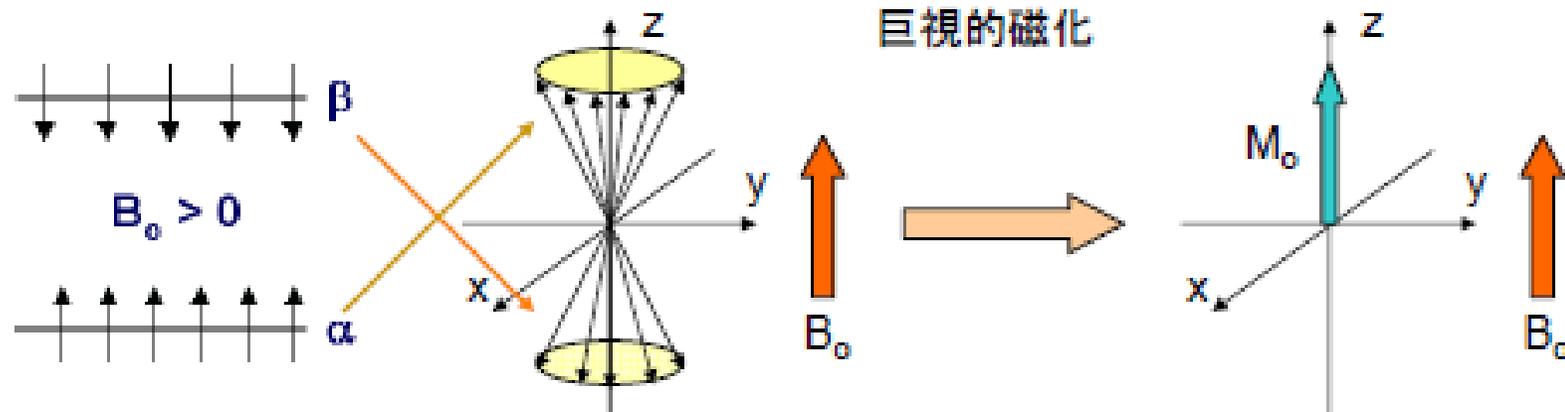
- (a) 外部磁場 $H_0$ がない場合、 $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンの数だけ存在し、外部磁場方向である $z$ 軸周りの角度はばらばらであり、磁化はゼロである。  
 (量子化軸が存在しないので、正確には、 $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンの区別はない)



- (b) 外部磁場 $H_0$ があるとき、スピンはコーンに沿って才差運動する。そして、 $\alpha$ と $\beta$ の状態の間にエネルギー差が存在する。 $\alpha$ スピンは $\beta$ スピンとくらべるとごくわずが多い。その結果、 $z$ 軸方向に正味の巨視的磁化 $M$ が現れる。

**スピン1/2の核からなる試料の磁化は、それぞれの磁気モーメントの合成である。**

# スピン分布と巨視的磁化との対応 (共鳴現象の視覚化)



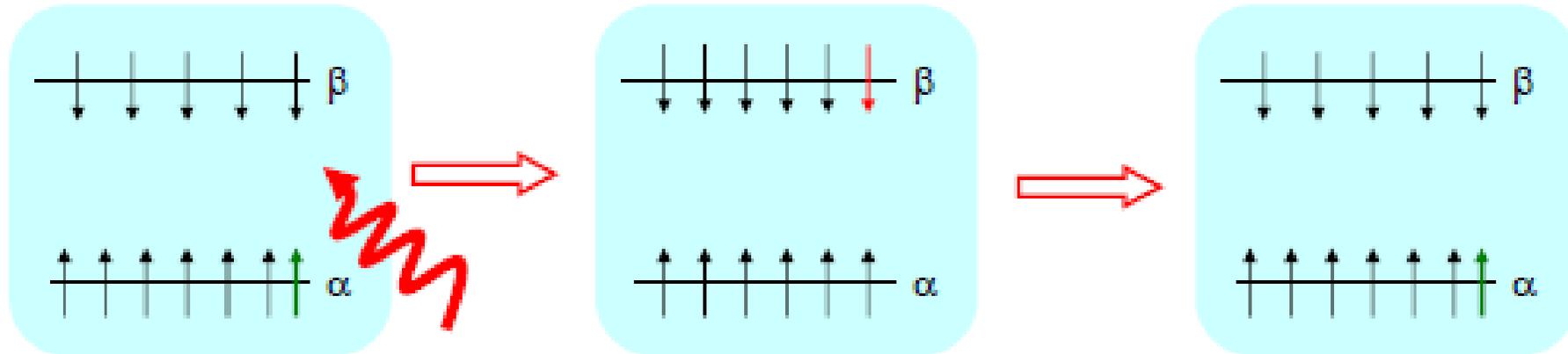
エネルギー状態図

磁化ベクトル図

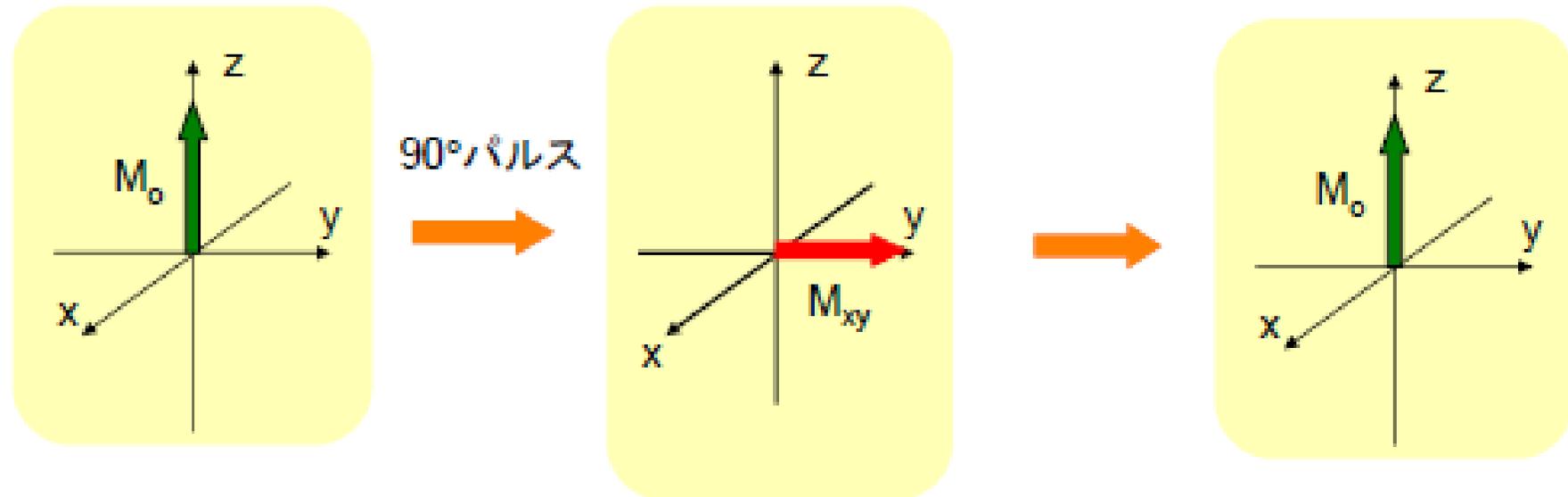
# エネルギー状態図と磁化ベクトル図

共鳴現象

熱平衡に戻る(緩和現象)



$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 = h\nu_0 = \hbar\omega_0$$



## 質量数 A, 原子番号 Z と核スピン I の関係および代表的な核種

質量数 A	原子番号 Z	核スピン I	核種の例
A が奇数		$I = (2n+1)/2^*$	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$
	Z が奇数	$I = n + 1$	$^2\text{H(D)}, ^{14}\text{N}$
A が偶数			
	Z が偶数	$I = 0$	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

\*n=0,1,2,...

I = 0 の核種はNMR現象を起こさないのでNMR信号を観測することができない。

$^1\text{H}$ は核スピン  $I = 1/2$  であり、天然存在比はほぼ100%である。 $^1\text{H}$ は感度が最も高い。

一方、 $^{13}\text{C}$ も  $I = 1/2$  であるが、天然存在比はほぼ1%である。 $^{13}\text{C}$ は感度が低い。

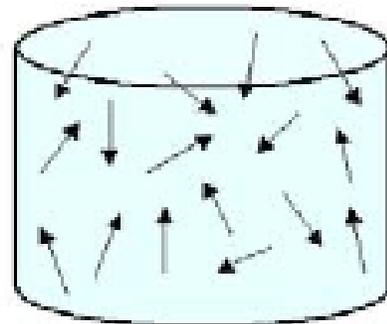
炭素原子のほぼ99%は、 $I = 0$  であり、スピンを持たない $^{12}\text{C}$ である。

$I > 1/2$  の核種は、核四極子モーメントを持つ。

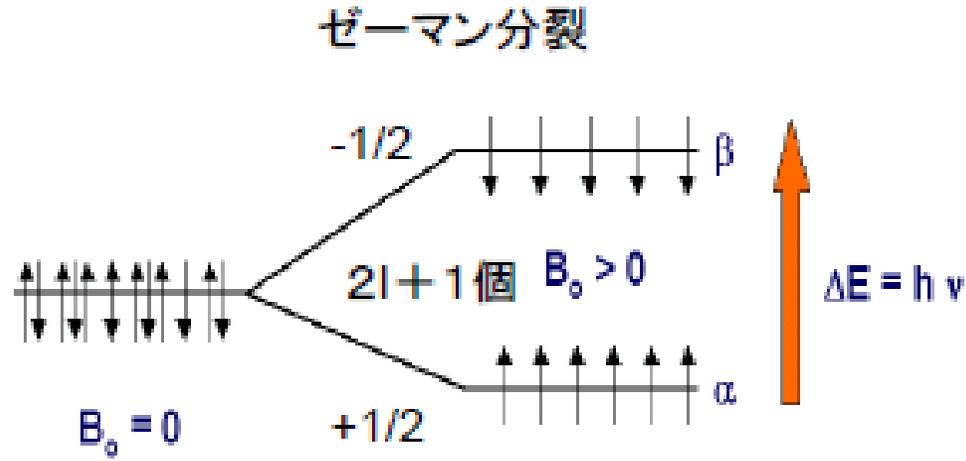
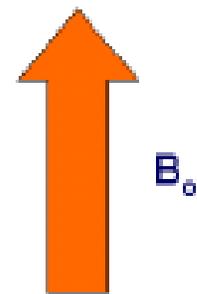
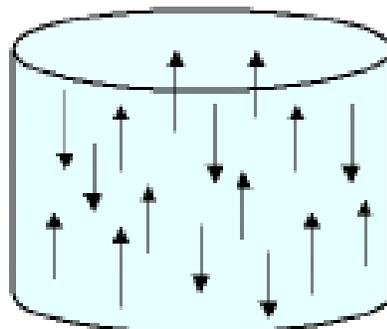
# 核磁気共鳴

核磁気モーメント  $\mu$  をもつ核が磁場中にあると、そのモーメントは固有のエネルギー準位に分裂する。

核スピン  $I = 1/2$  の場合



$$\uparrow = \gamma \hbar / 4\pi$$



核磁気モーメントは核スピんに比例

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} \mathbf{I}$$

$$\bar{E} = -\bar{\mu} \cdot \bar{B}_0 = -\frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 I_z$$

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 = \frac{\mu}{I} B_0 = h \nu$$

$\gamma$  は磁気回転比 (gyromagnetic ratio)

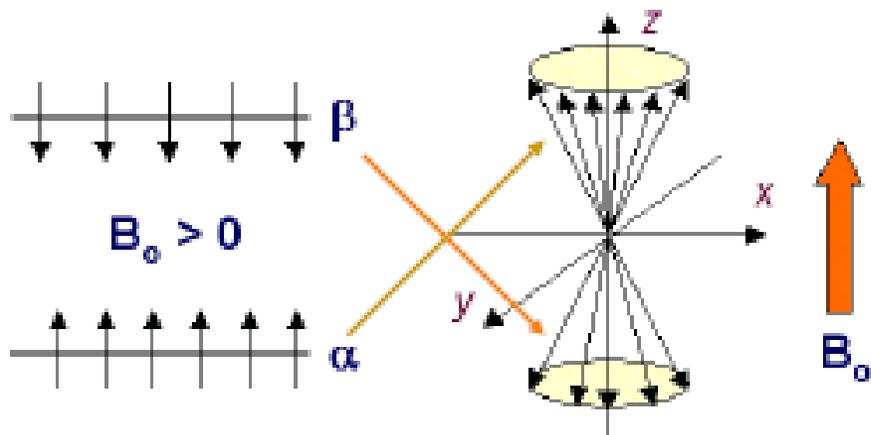
## 共鳴

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 = h\nu_0$$

の関係から  
NMRの共鳴条件は、

$$2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma B_0$$

$\gamma$  は核種によるので、共鳴  
周波数は核によって違う。



## 感度は？

$\alpha$  と  $\beta$  スピンの数の比が  
感度に比例する。

スピンは Boltzmann 分布に従う  
ので、それぞれの数を  $N_\alpha$ 、 $N_\beta$   
とすると  $\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$

上式をテイラー展開すると、

$$\begin{aligned} \frac{N_\alpha}{N_\beta} &\approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \\ &= 1 + \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 500 \times 10^6}{1.381 \times 10^{-23} \times 300} \\ &= 1 + \frac{3.313 \times 10^{-25}}{4.143 \times 10^{-21}} = 1 + 8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

10万個に8個しか  
 $\alpha$ が多く存在しない！

## 核種による感度の違い

例えば、 $^{13}\text{C}$ と $^1\text{H}$ の感度の違いは？

感度は、

- (1)磁気モーメント  $\mu$  の大きさ、
- (2)平衡状態のスピンの差 ( $N_\alpha - N_\beta$ )、
- (3)コイルの感受性

に依存



ほぼ  $\gamma$  の3乗に比例する

$$\gamma_{1\text{H}} = 2.675 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

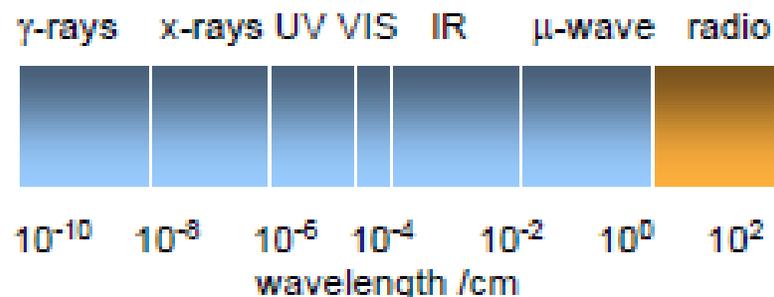
$$\gamma_{13\text{C}} = 0.673 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

- (1)  $^{13}\text{C}$ は $^1\text{H}$ に比べて約64倍感度が低い。
  - (2)さらに、 $^{13}\text{C}$ の天然存在比は、1.1%である。
- したがって、実際には $^1\text{H}$ より6400倍感度が悪い

## NMRの共鳴周波数とエネルギー

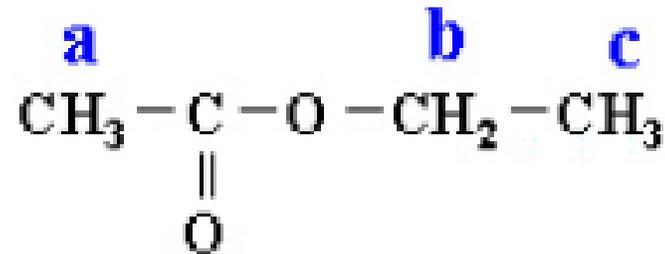
$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{2.675 \times 10^8 \times 11.7}{2\pi}$$

$$\approx 500 \text{ MHz} \equiv \lambda = 60 \text{ cm} \leftarrow \frac{c}{\nu}$$



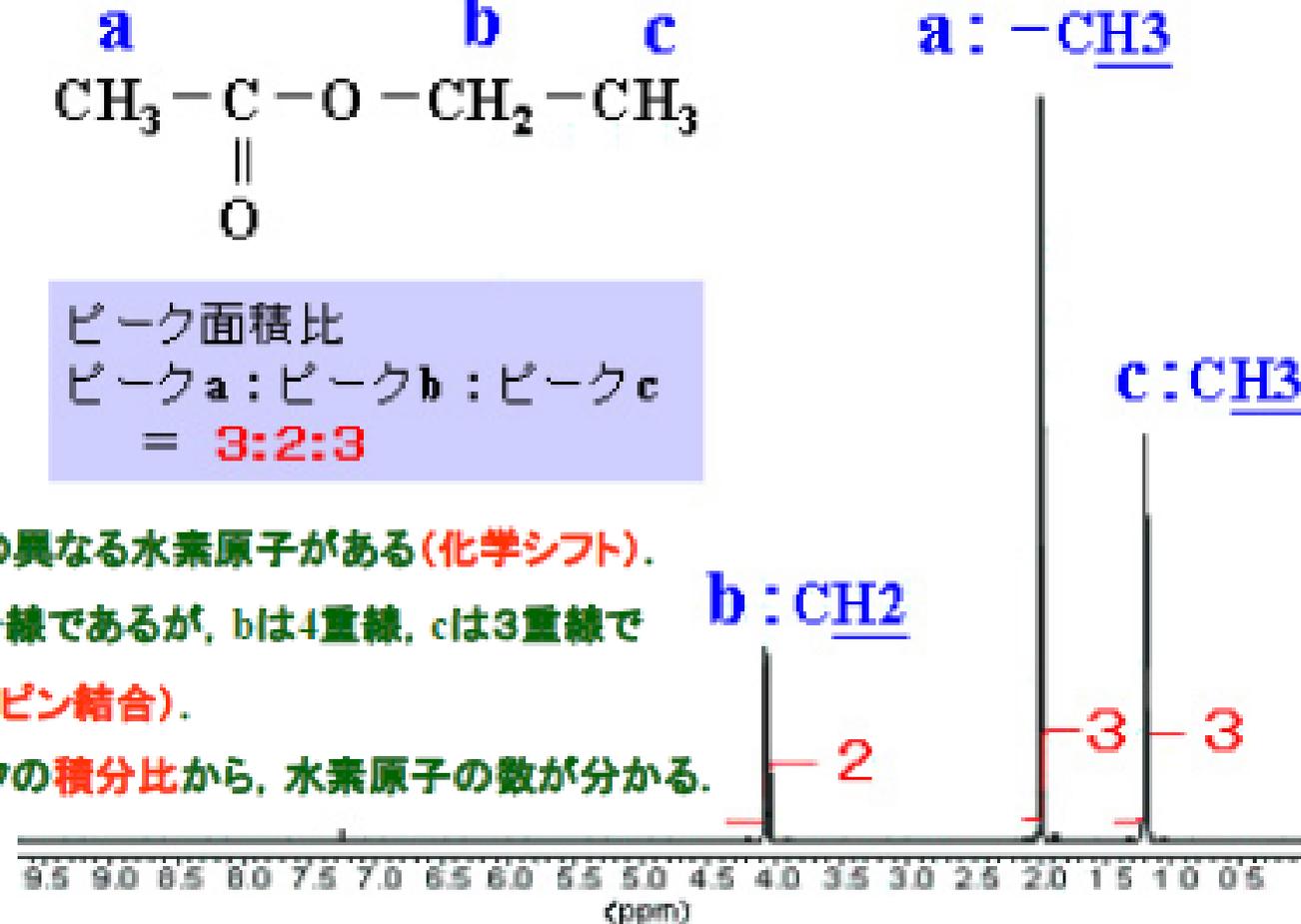
通常分光計に比較して4-10桁ほど低エネルギー

# NMRスペクトルとは, どんなものか



ピーク面積比  
ピークa : ピークb : ピークc  
= **3:2:3**

- (1) 3種類の異なる水素原子がある(化学シフト).
- (2) aは単一線であるが, bは4重線, cは3重線である(スピン結合).
- (3) 各ピークの積分比から, 水素原子の数が分かる.



酢酸エチルの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

## $^1\text{H}$ NMRスペクトルのルーチン測定に用いられる、最も一般的なパルスシーケンス

### $^1\text{H}$ NMR (NON, single pulse)

Fig.2-1 に  $^1\text{H}$  NMR のパルス系列を示す。1回  $90^\circ$  パルスをかけ、すぐに FID を取り込んでいる。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルからは、化学シフト値、 $J_{\text{HH}}$  値、積分値(相対強度比)が得られる。

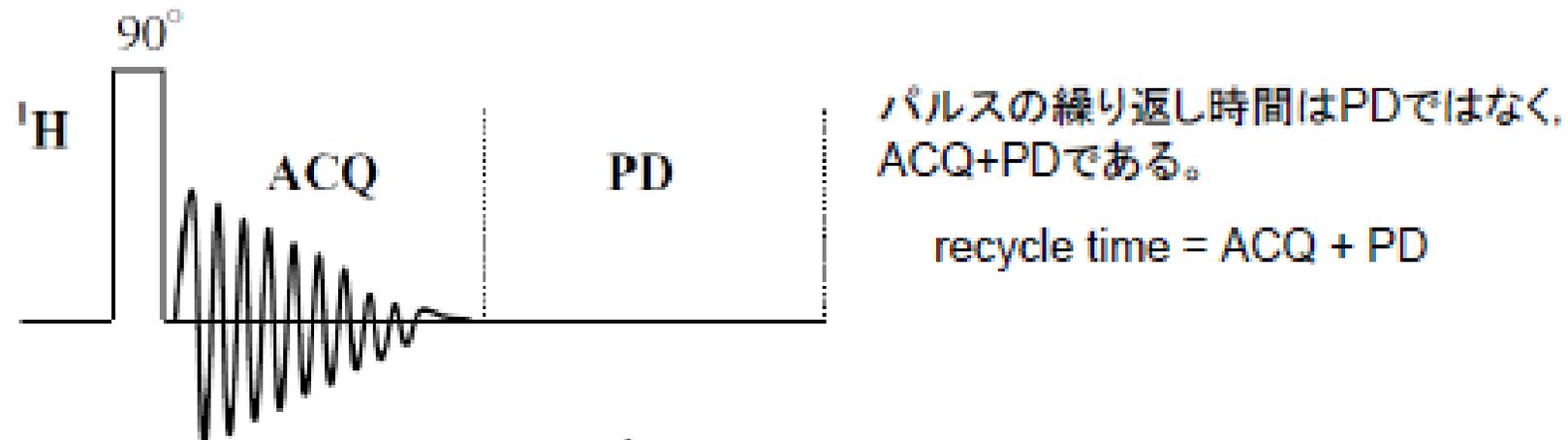


Fig.2-1 Pulse sequence of  $^1\text{H}$  NMR. (NON, single pulse)

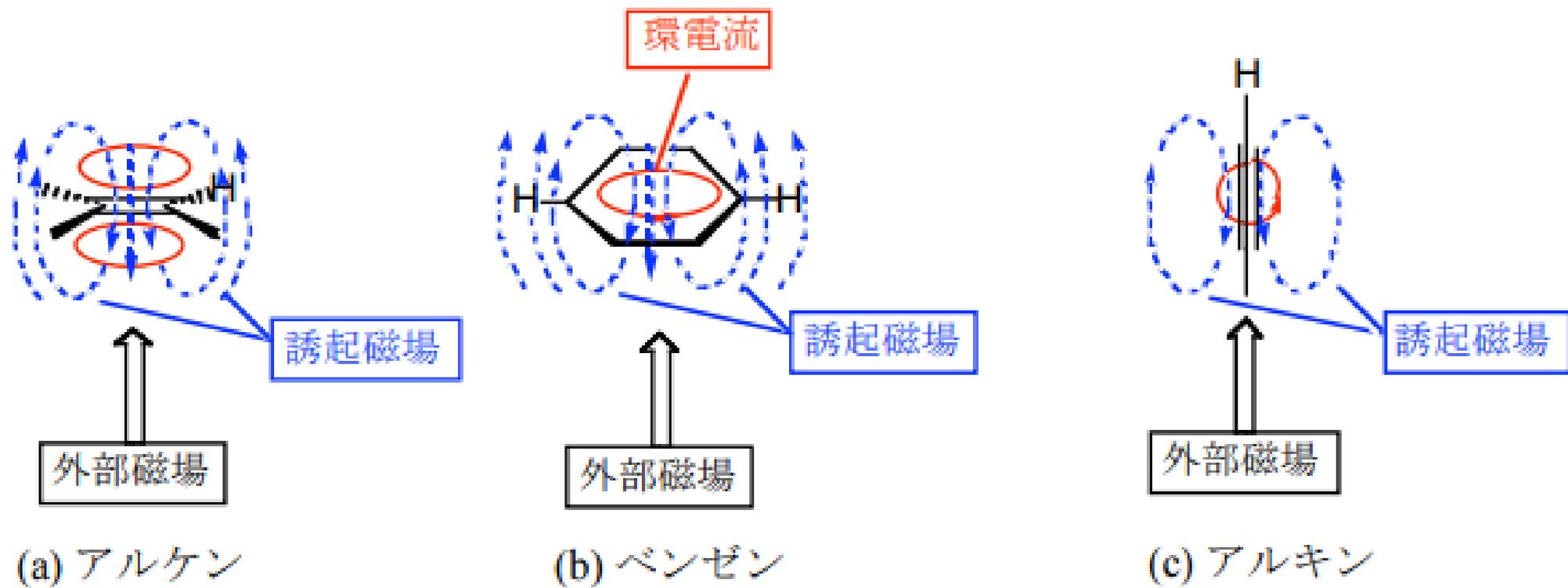
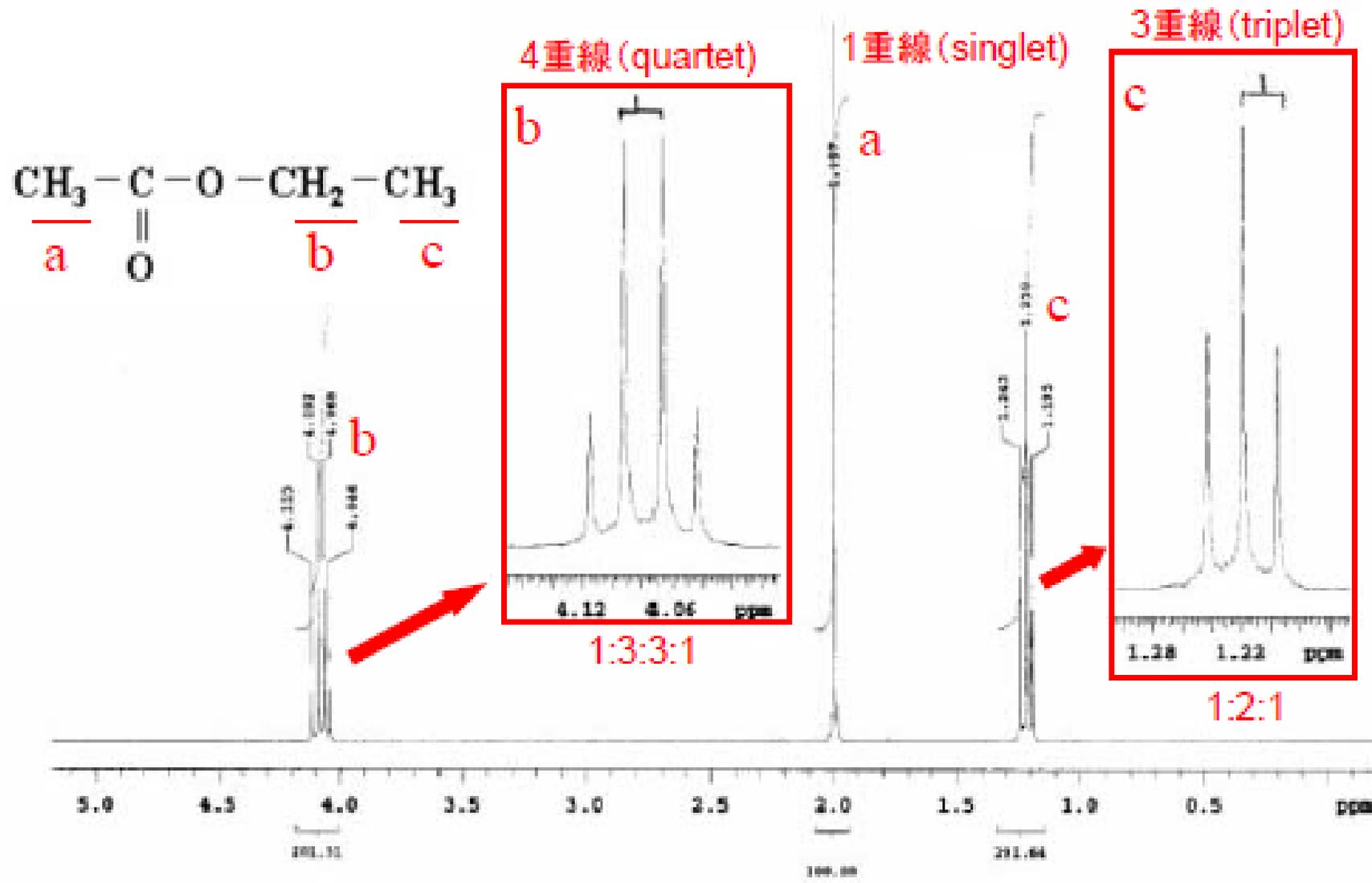
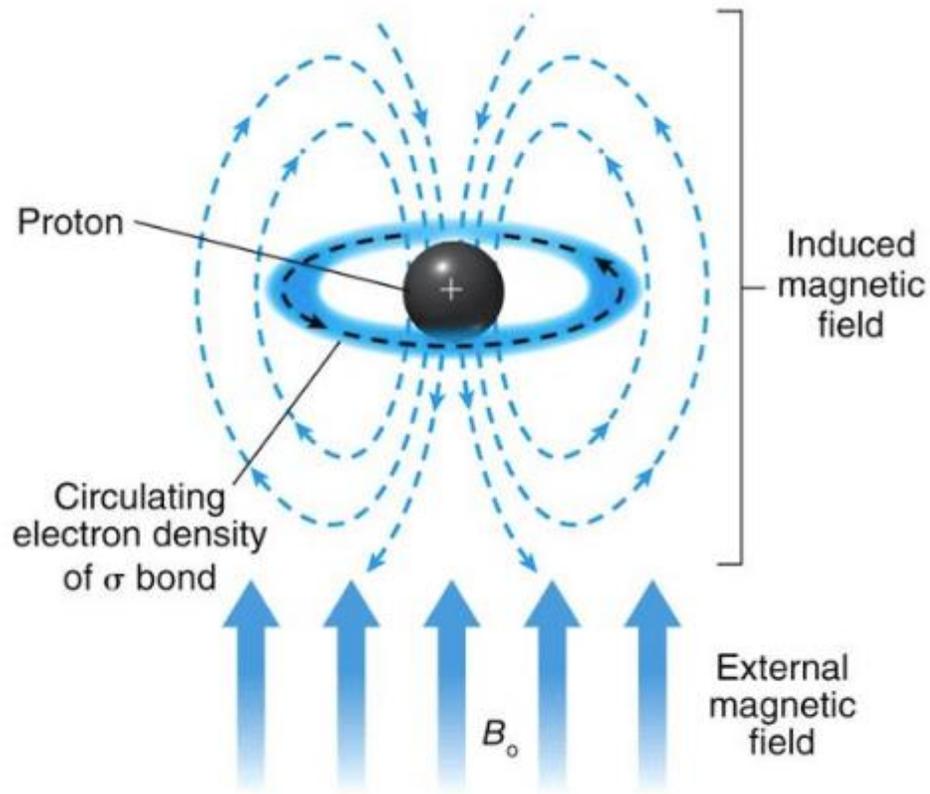


図 4.4  $\pi$  電子の環電流による反磁性異方性



酢酸エチル  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  の $^1\text{H}$  NMRスペクトル

## 化学シフト( $\delta$ )



原子核の周りは、電子雲で囲まれています。電子も負電荷を持っているので、外部磁場 $B_0$ がかかっている状態で原子核の周りを循環すると、反対向きの誘起磁場 $B'$ を生じます。

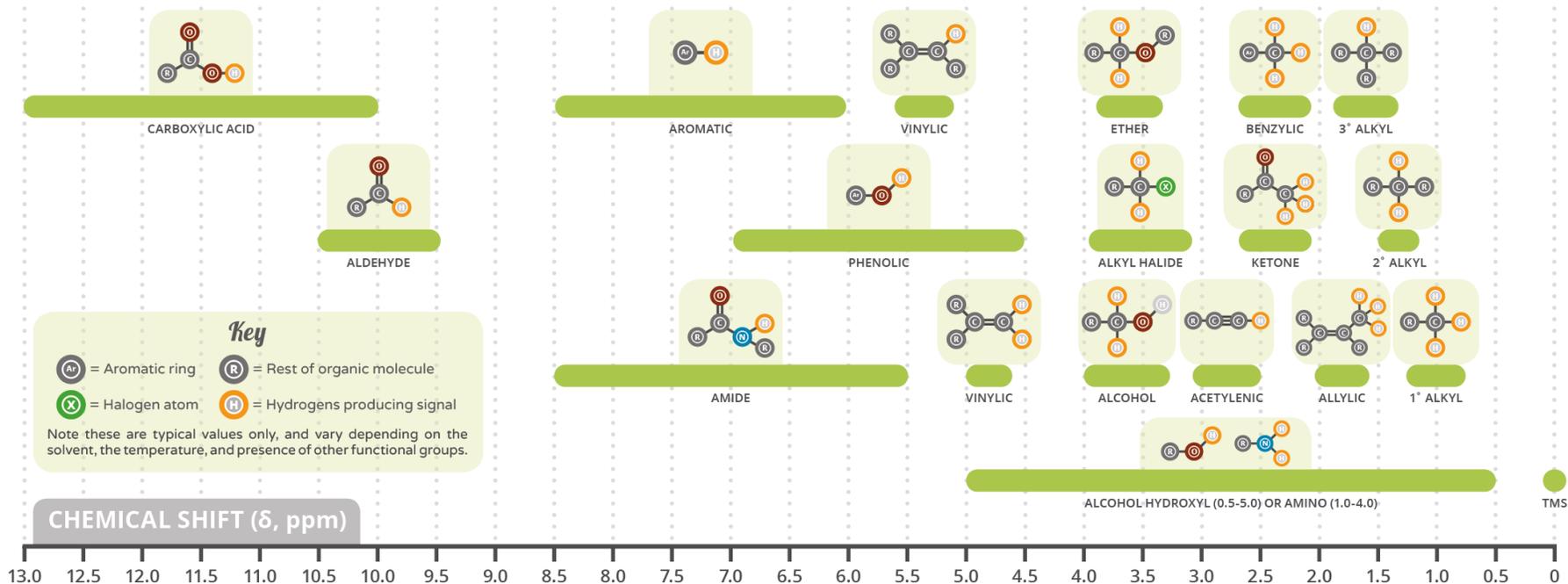
原子核が感じる有効磁場 $B$ はその分だけ減少し、  
 $B = B_0 - B'$

と表されます。これを電子による遮蔽効果と呼びます。①原子核周りの電子密度が大きい場合 ②環電流効果が働くときに特に遮蔽効果が強くなることが知られています。

水素核そのものはどれも全く同じ構成ですが、置かれる環境次第で、原子核が感じる磁場の強さが異なるというわけです。結果として、前回述べた励起波長(=共鳴周波数)に標準からの"ズレ"が生じます。この"ズレ"こそが化学シフトと呼ばれるものに相当します。つまり、化学シフトを測定することで、原子核の置かれている環境情報が得られるのです。

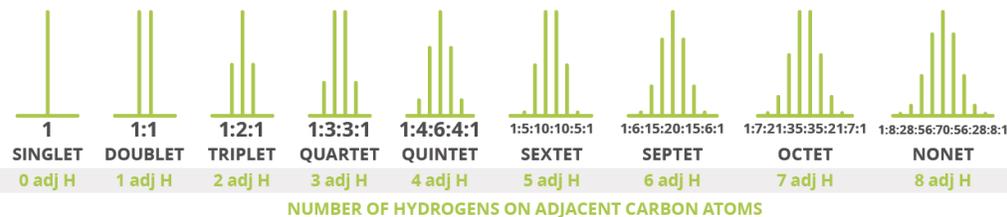
# A GUIDE TO <sup>1</sup>H NMR CHEMICAL SHIFT VALUES

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is a commonly used technique for organic compound structure determination. In <sup>1</sup>H NMR, applying an external magnetic field causes the nuclei spin to flip. The environment of the proton in the molecule affects where the signal is seen on the resultant spectrum.



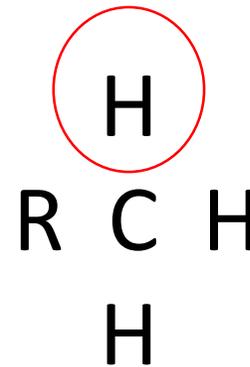
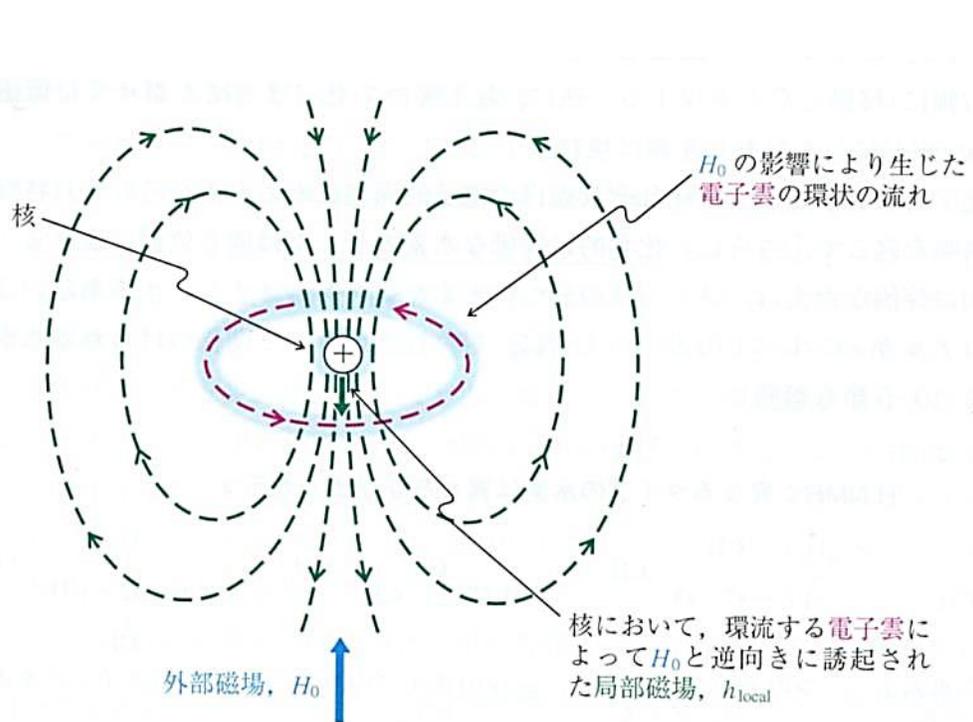
## SPIN-SPIN COUPLING PATTERNS IN NMR SPECTRA

Hydrogen nuclei themselves possess a small magnetic field, and can influence the signal seen for hydrogens on neighbouring carbon atoms. This is known as spin-spin coupling. The number of signals the original signal is split into is equal to the number of hydrogens on neighbouring carbon atoms plus one, according to the patterns shown to the left. The area underneath the peaks indicates the number of hydrogen atoms responsible for each signal.



## 10-4 NMRスペクトルを用いて分子構造を解析する:水素の化学シフト

NMRシグナルの位置はその核の電子的環境に依存する



電子密度は以下の影響を受ける

結合の極性  
結合している原子の混成  
電子供与基  
電子吸引基

図 10-9

外部磁場  $H_0$  は水素核のまわりに結合電子の運動(による電流)を引き起こす。この電流によってさらに  $H_0$  と逆向きの局部磁場が発生する[みなさんはこれを Lenz の法則として覚えているだろう。この法則はロシアの物理学者である Heinrich Friedrich Emil Lenz(1804 ~ 1865)にちなんで名づけられた。電子の運動の方向が対応する電流、すなわち陽極(+ )から陰極(-)への流れと定義される電流の方向と、逆向きであることに注意しよう]。

## しゃへい化とは？

核自身の近くに電子雲が存在すると、  
NMR装置の磁石からシールドされること。

※電子雲が少ないと、シールドされる量も少ない。  
このような場合、**反しゃへい化**される、という。

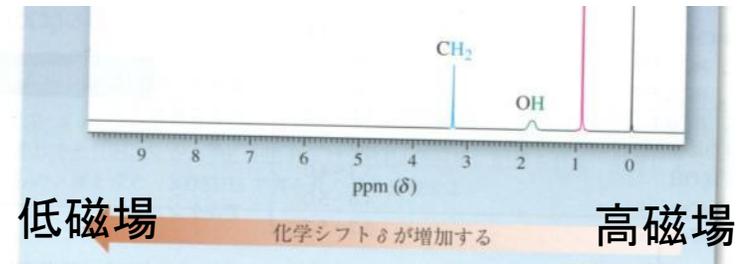
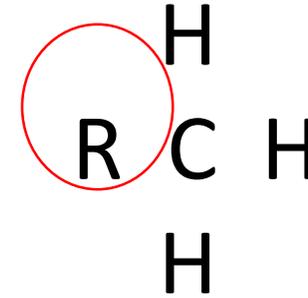
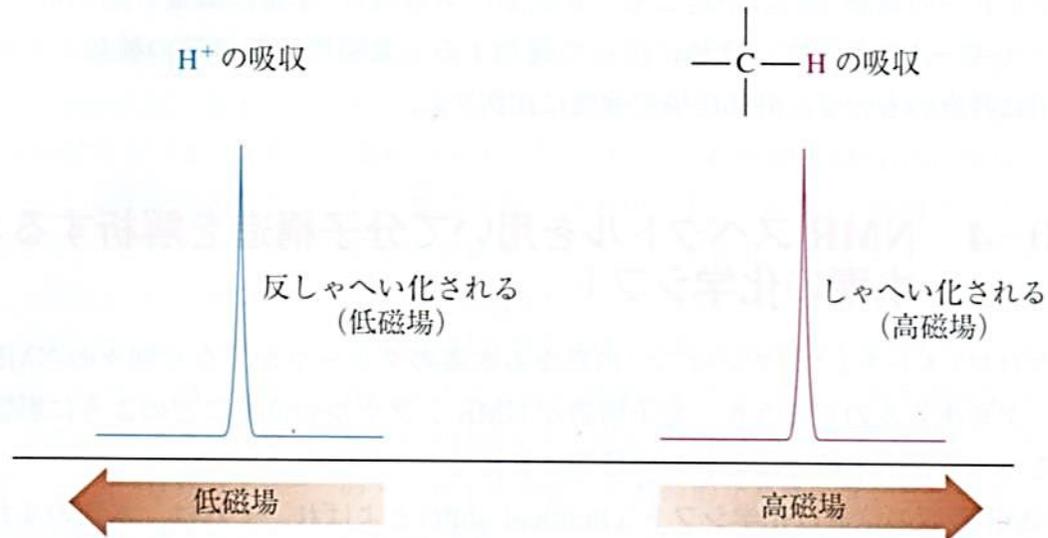


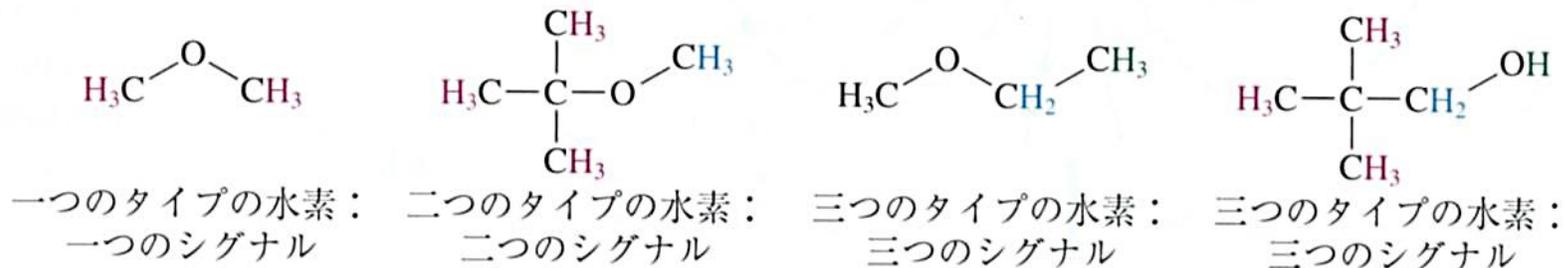
図 10-10

共有結合している水素の吸収に対するしゃへい化の影響、裸の核である H<sup>+</sup> はしゃへい化を起こす結合電子がないので、最もしゃへい化を受けていない核である。いいかえれば、H<sup>+</sup> のシグナルはスペクトルでは左側に、すなわち低磁場に現れる。これに対して、炭素原子に結合している水素は周囲の結合電子によってしゃへい化されているため、この水素のシグナルはずっと右側に、すなわち高磁場に現れる。



NMRシグナルはどのような場合、どのようにでるのか。

$^1\text{H}$  NMR：異なるタイプの水素は異なるシグナルを示す



化学的に等価な水素のピークは同じ位置に現れる。  
化学的に等価：対称なもの

化学シフトはNMRピーク的位置を表す

内部標準として、テトラメチルシラン $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ を用いて、相対値を評価する。

テトラメチルシランのプロトン=0とする。

※大きく遮蔽されているから、そのほかの化合物ピークはこれよりも低磁場に現れる。

用いる磁場の強度によって、その数値が変わるため、「化学シフト」値を用いる。

$$\delta = \frac{\text{ピークの}(\text{CH}_3)_4\text{Siからの距離}(\text{Hz})}{\text{分光計の振動数}(\text{MHz})} \text{ ppm}$$

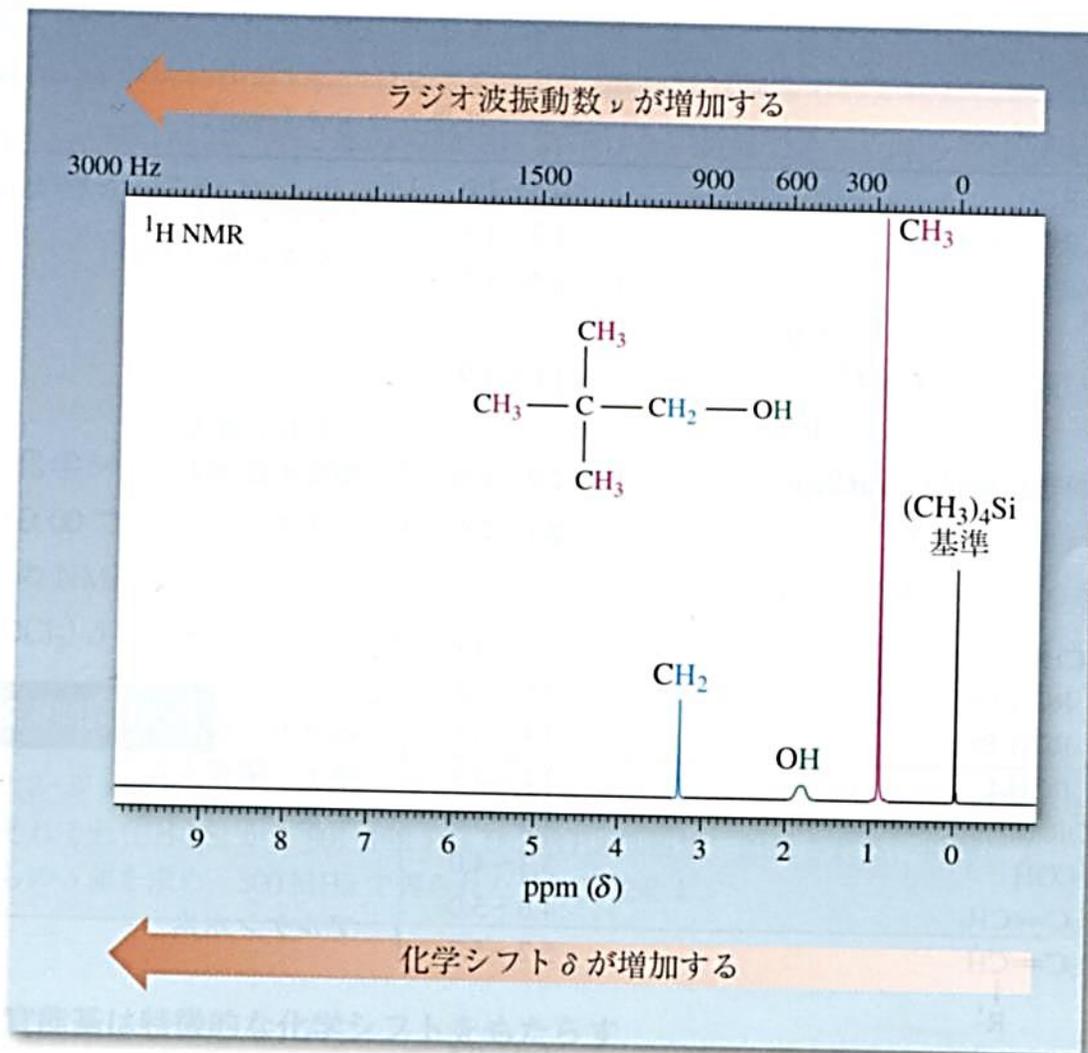
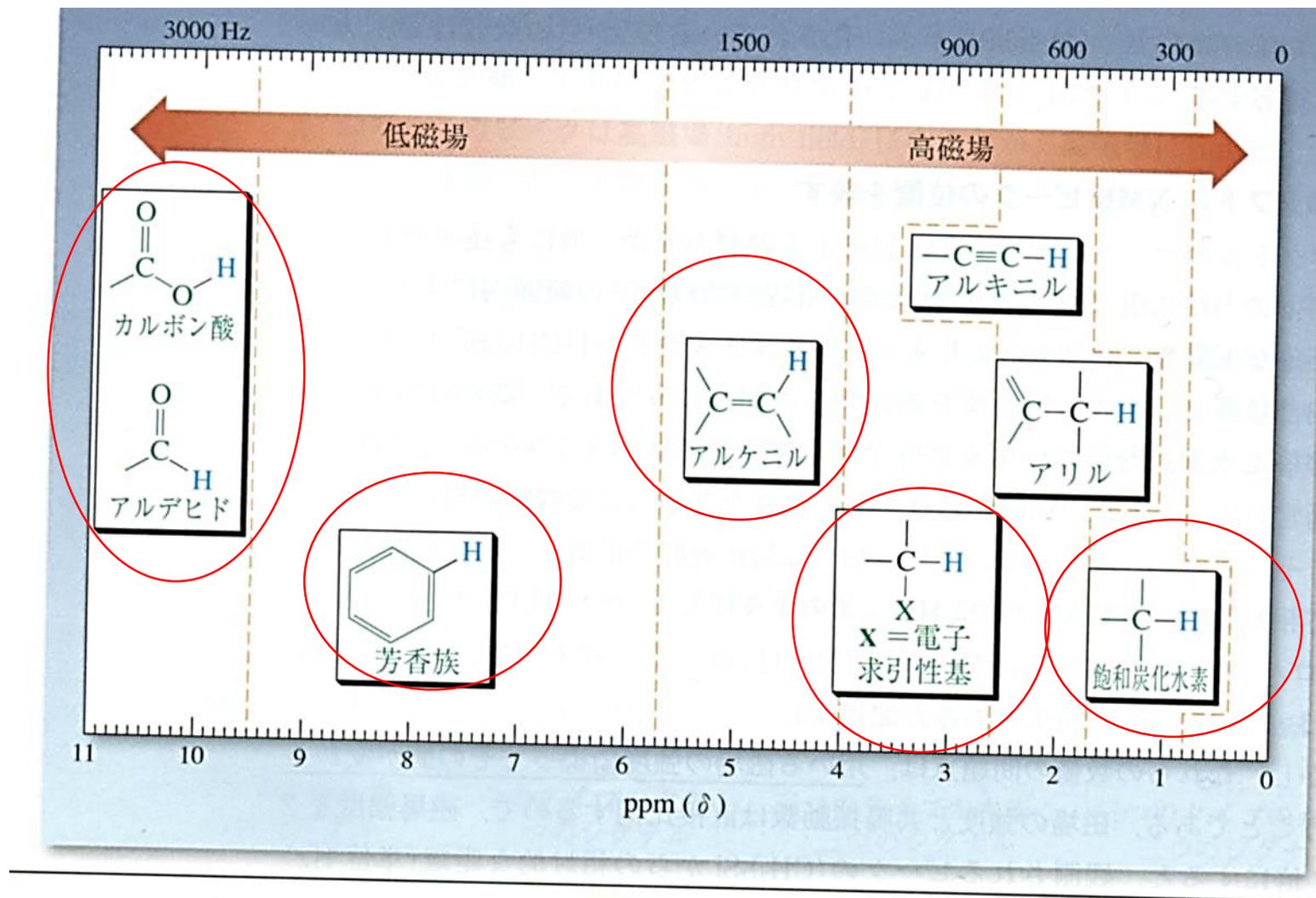


図 10-11

2,2-ジメチル-1-プロパノールの重水素化クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )溶液(内部標準として少量のテトラメチルシランを含む)の300 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトル. 3組の異なる水素に対応する三つのピークが観測される(下部の目盛はテトラメチルシランからの距離に相当する $\delta$ 値で表した化学シフトを示す.  $\delta$ 値については491ページにその定義が説明されている).

# 有機化合物の一般的な化学シフト 表10-2 ※重要



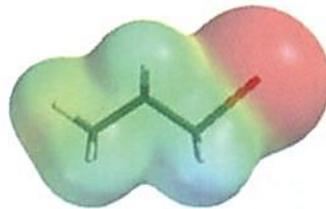
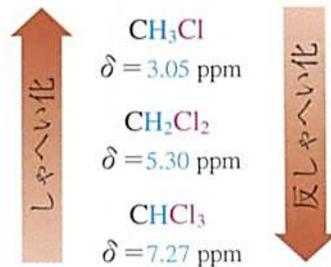
# 官能基は特徴的な化学シフトをもたらす 表10-3 ※重要

電子吸引性の置換基・・・低磁場にシフトする

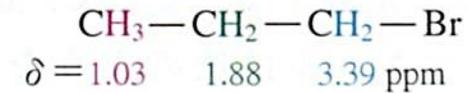
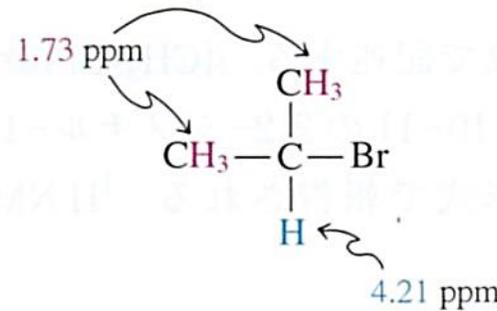
このような置換基は近傍にある核を反しゃへい化するため

電気陰性度が大きくなる→化学シフトが増加する

塩素化メタン類における  
累積的な反しゃへい化効果



1-プロモプロパン



## 10-5 化学的な等価性の検証

等価な水素は同じ化学シフト値を与える。

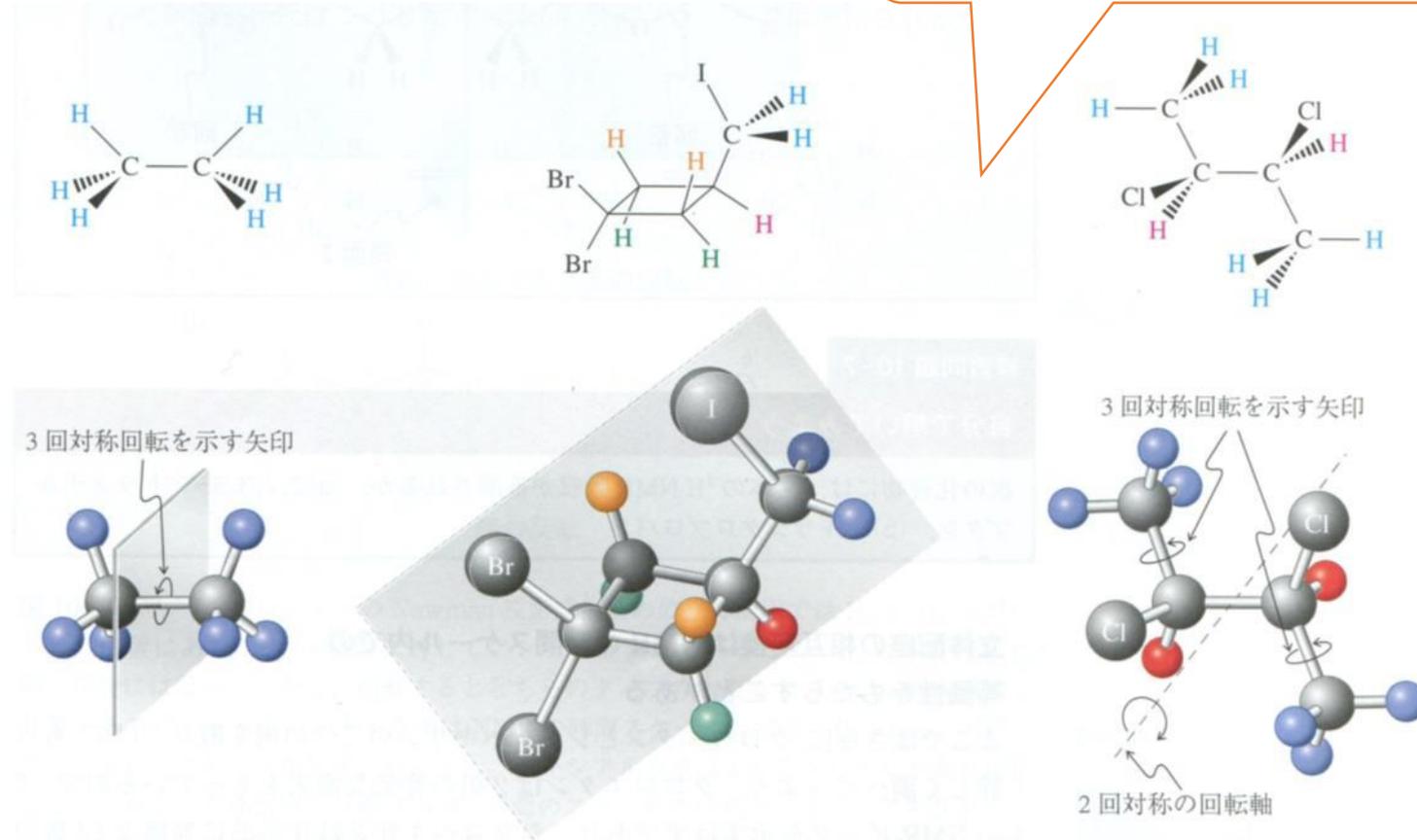
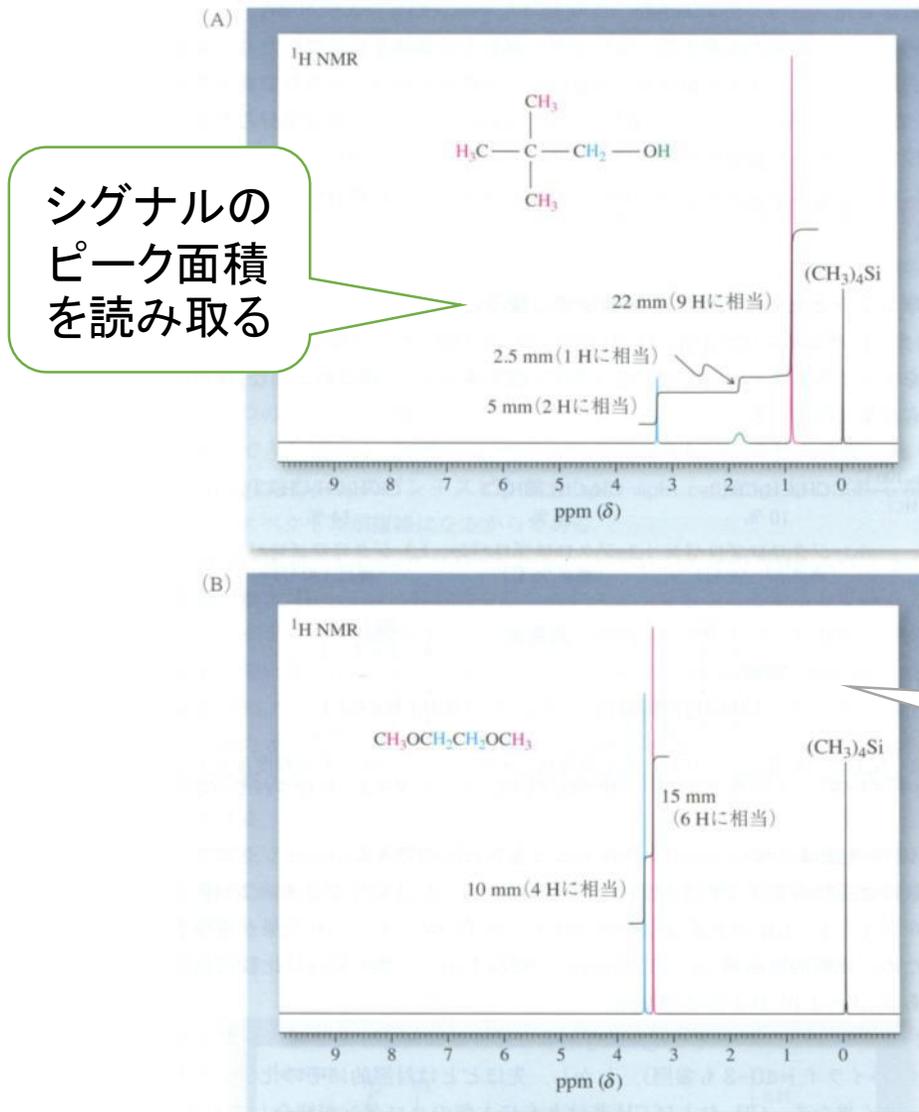


図 10-13 有機分子中の回転および鏡面对称がわかると、化学シフトが同じ水素を見分けることができる。化学シフトが異なる別々の吸収を与える核どうしは、色を変えて区別してある。

## 10-6 積分

積分によってNMRピークに対応する水素の相対的な数ができる



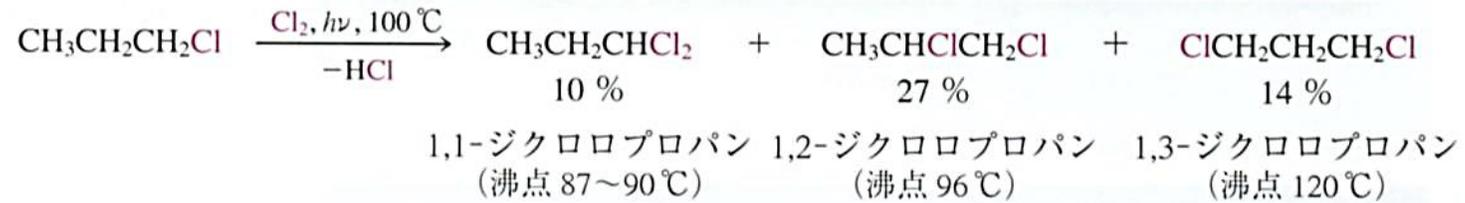
シグナルの  
ピーク面積  
を読み取る

図 10-15

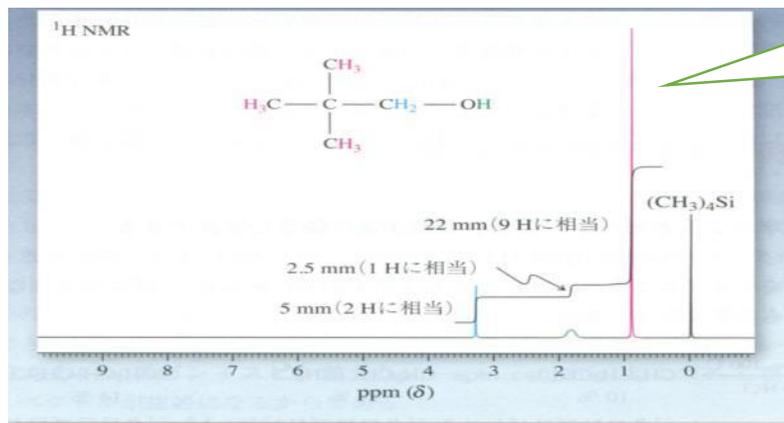
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  を添加した  $\text{CDCl}_3$  溶媒中で測定し、積分した (A) 2,2-ジメチル-1-プロパノール、および (B) 1,2-ジメトキシエタンの 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトル。 (A) の場合、積分された面積を物差しで測ると 5 : 2.5 : 22 (単位 mm) となる。一番小さな値で割って規格化すると、ピーク比は 2 : 1 : 9 になる。積分は単に比を示すもので、試料中に存在する水素の数の絶対値を与えるものではないことに気をつけよう。たとえば (B) では、積分された面積比は約 3 : 2 であるが、この化合物がもつ水素の比は 6 : 4 である。

積分値によって、不純物と目的物の量比も算出できる

# 化学シフトとピークの積分を構造決定に使うことができる



## 10-7 スピン-スピン分裂: 非等価な隣接水素の影響



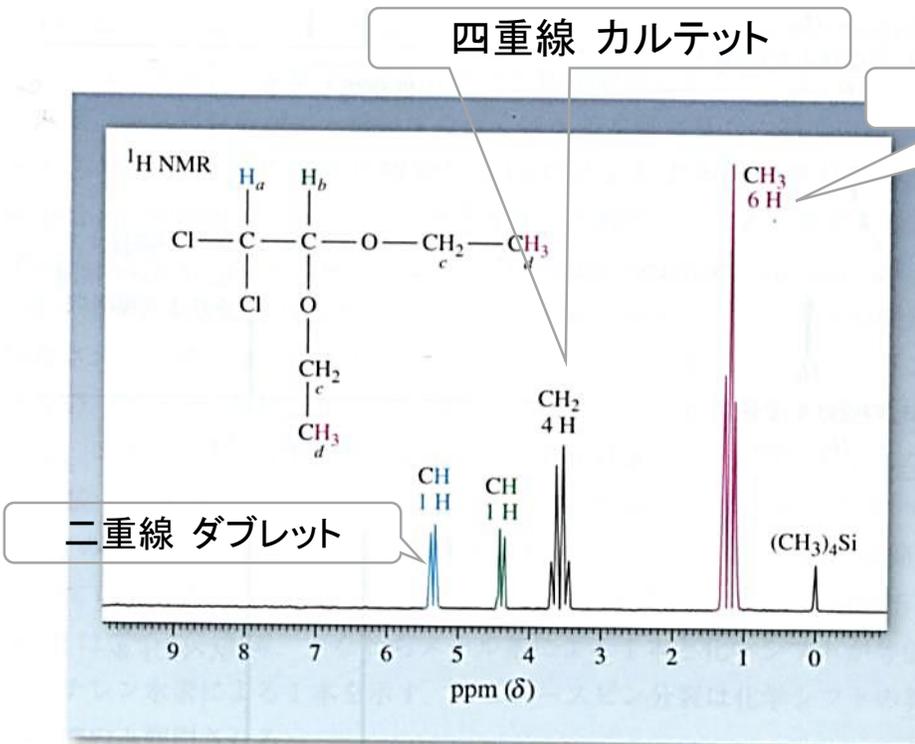
一重線 シングレット

その水素のついている炭素の隣の炭素に水素がないとき。

その水素のついている炭素の隣に炭素がないとき  
(窒素や酸素など別の原子)

水素が結合している炭素に隣接する炭素上の水素があるとき

スピン-スピン分裂



四重線 カルテット

三重線 トリプレット

二重線 ダブルレット

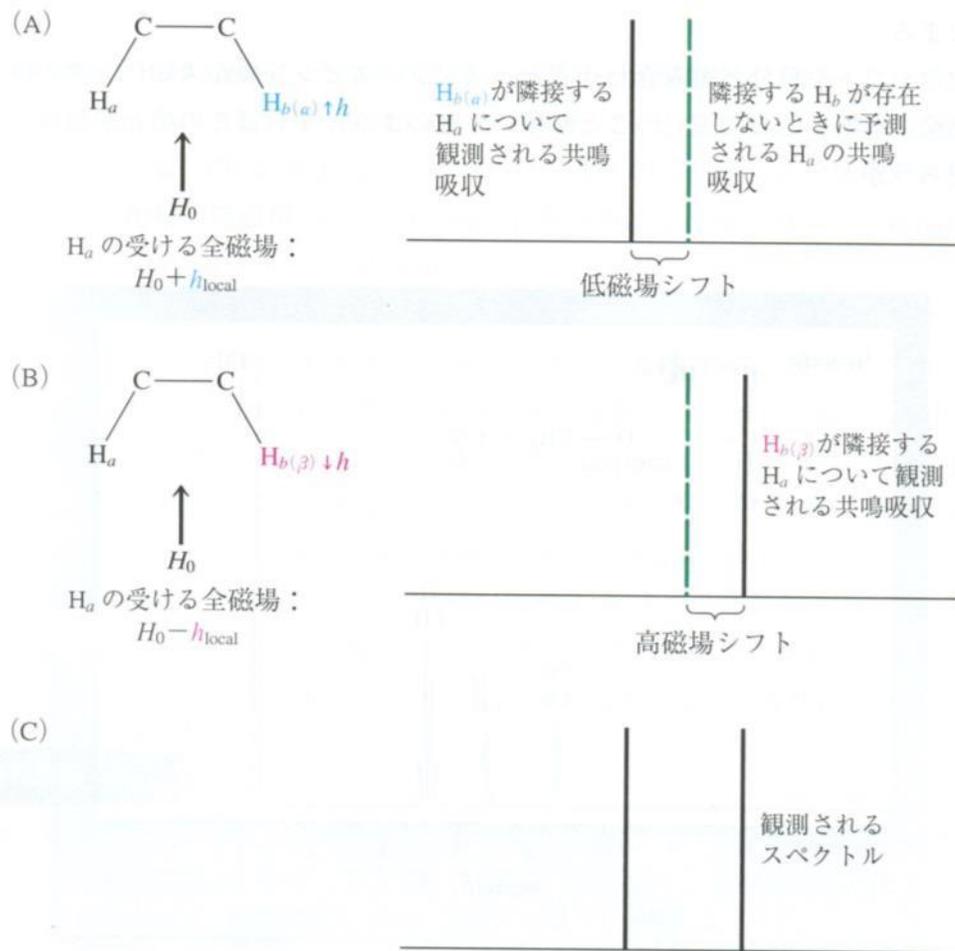
図 10-16

1,1-ジクロロ-2,2-ジエトキシエタンの 90 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおけるスピンスピン分裂. 分裂パターンは4種類の水素に対応して, 二つの二重線, 一つの三重線および一つの四重線から成っている. これらの多重線は隣接する水素の影響の現れである. 注:  $\text{H}_a$  と  $\text{H}_b$  の相対的な帰属はそのままでは難しく (表10-3参照), この他のデータを考慮に入れてはじめて帰属できる.

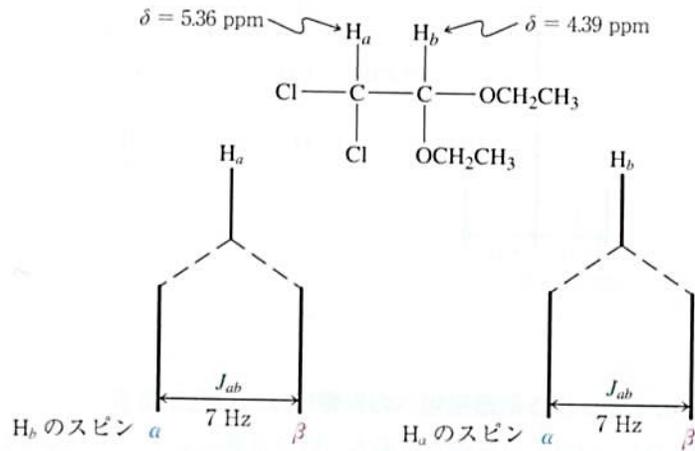
# 共鳴する核のシグナルが隣接水素一つによって二重線に分裂する

図 10-17

ある水素核(プロトン)の隣接位にある水素核の化学シフトへの影響がスピン-スピン分裂が起こる理由である。観測している水素には二つのタイプの隣接水素があるために、二つのピークが生じる。(A)隣接する核  $H_b$  が  $\alpha$  状態にある場合、 $H_0$  に局部磁場  $h_{local}$  が加わるので、 $H_a$  ピークの低磁場シフトが起こる。(B)隣接する核  $H_b$  が  $\beta$  状態にある場合、その局部磁場は外部磁場と逆向きであり、その結果、 $H_a$  のピークは高磁場にシフトする。(C)観測されるピークのパターンは二重線になる。



# ダブルットの場合



カップリング定数  $J(\text{Hz})$   
 分裂の距離のこと

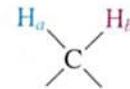
図 10-18

1,1-ジクロロ-2,2-ジエトキシエタンの  $H_a$  と  $H_b$  間のスピンスピン分裂。カップリング定数  $J_{ab}$  はどちらの二重線においても同じである。化学シフトは二重線の中心の値として次のような形式で記載する： $\delta_{H_a} = 5.36 \text{ ppm (d, } J = 7 \text{ Hz, 1 H)}$ 、 $\delta_{H_b} = 4.39 \text{ ppm (d, } J = 7 \text{ Hz, 1 H)}$ 。ここで「d」は分裂パターン(二重線)を表し、最後の項は吸収の積分値を示している。

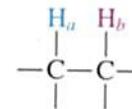
同一炭素上の水素同士  
 →ジェミナルカップリング

隣接する炭素に結合している水素同士  
 →ビシナルカップリング

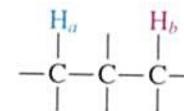
近接する水素間の  
 カップリング



$J_{ab}$ , ジェミナルカップリング  
 0~18 Hz の間で変わりうる



$J_{ab}$ , ビシナルカップリング  
 一般に 6~8 Hz



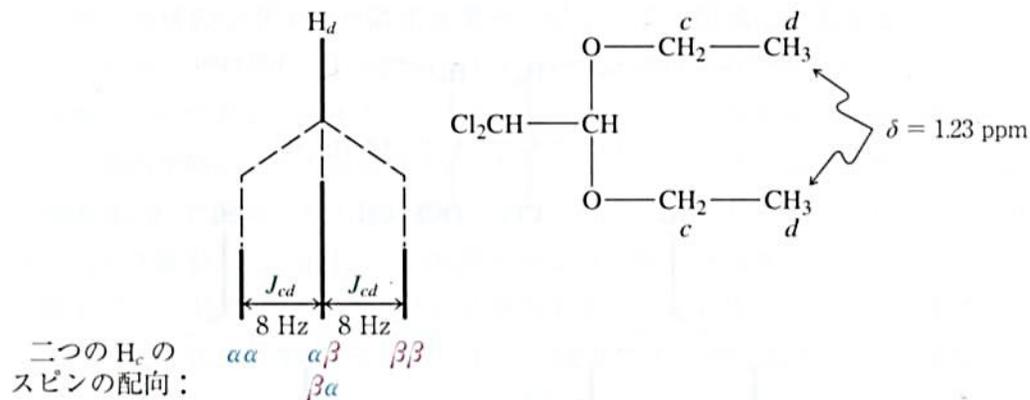
$J_{ab}$ , 1,3-カップリング  
 通常は無視できる

エタン  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  の場合は、NMRピークはシングレット一本のみ  
 →等価な水素の場合、スピンスピン分裂を示さない！！！！

# トリプレットの場合

図 10-19

核  $H_d$  の NMR パターンは、隣接位において磁氣的に非等価な組合せが三つあるため、3本に分かれたピークとして現れる<sup>†</sup>。その組合せは  $H_{c(\alpha\alpha)}$ 、 $H_{c(\alpha\beta)}$  および  $H_{c(\beta\beta)}$  である。この吸収の化学シフトは三重線の中央の線の位置として記述される：すなわち  $\delta_{H_d} = 1.23 \text{ ppm (t, } J = 8 \text{ Hz, 6H)}$  と表し、「t」は三重線を意味する。

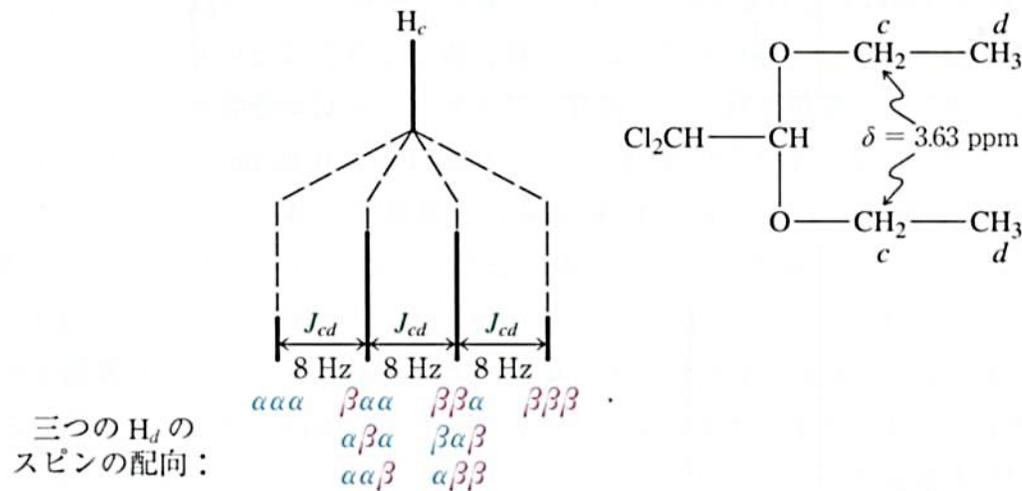


二つ以上の水素による局部磁場への影響には加成性がある

# カルテットの場合

図 10-20

$H_d$  の種々のスピンの組合せによる  $H_c$  の四重線への分裂。四重線の化学シフトはその中心の値で示す：  
 $\delta_{H_c} = 3.63 \text{ ppm (q, } J = 8 \text{ Hz, 4H)}$  と表し、「q」は四重線を意味する。



## スピン-スピン分裂は $N+1$ 則に従う場合が多い

スピン-スピン分裂は  $N + 1$  則に従う場合が多い

ここまでの解析を簡単な規則にまとめることができる。

- 1 等価な核が一つの水素と隣接するような位置にあるとき、二重線として共鳴する。
- 2 等価な核が別の等価な核の組である二つの水素の組と隣接するような位置にあるとき、三重線として共鳴する。
- 3 等価な核が三つの等価な水素の組と隣接するような位置にあるとき、四重線として共鳴する。

表 10-4		$N$ 個の等価な隣接水素をもつ水素の NMR 分裂とその積分比 (Pascal の三角形)	
等価な隣接水素の数 ( $N$ )	ピークの数 ( $N+1$ )	ピークパターンの名称と略号	個々のピークの積分比
0	1	一重線 (singlet), s	1
1	2	二重線 (doublet), d	1 : 1
2	3	三重線 (triplet), t	1 : 2 : 1
3	4	四重線 (quartet), q	1 : 3 : 3 : 1
4	5	五重線 (quintet), quin	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6	六重線 (sextet), sex	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	7	七重線 (septet), sep	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

図 10-21

ブromoエタンの 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトルで  $N+1$  則を示す。メチレン水素には三つの等価な隣接水素があり、 $\delta = 3.43$  ppm に  $J = 7$  Hz の四重線として現れる。二つの等価な隣接水素をもつメチル水素は  $\delta = 1.67$  ppm に  $J = 7$  Hz の三重線として吸収を示す。

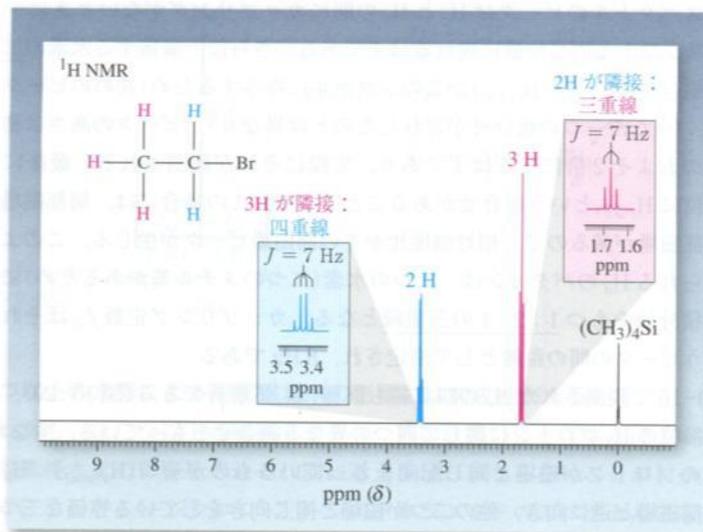


図 10-22

2-ヨードプロパンの 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトル：  
 $\delta = 4.31$  (sep,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 1.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H)。二つのメチル基に 6 個の等価な核があるために、第三級水素は七重線になる ( $N+1$  則)。

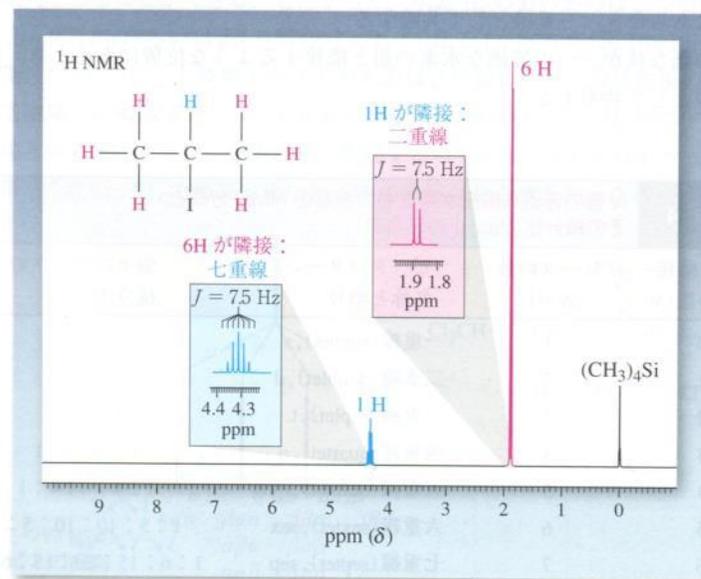
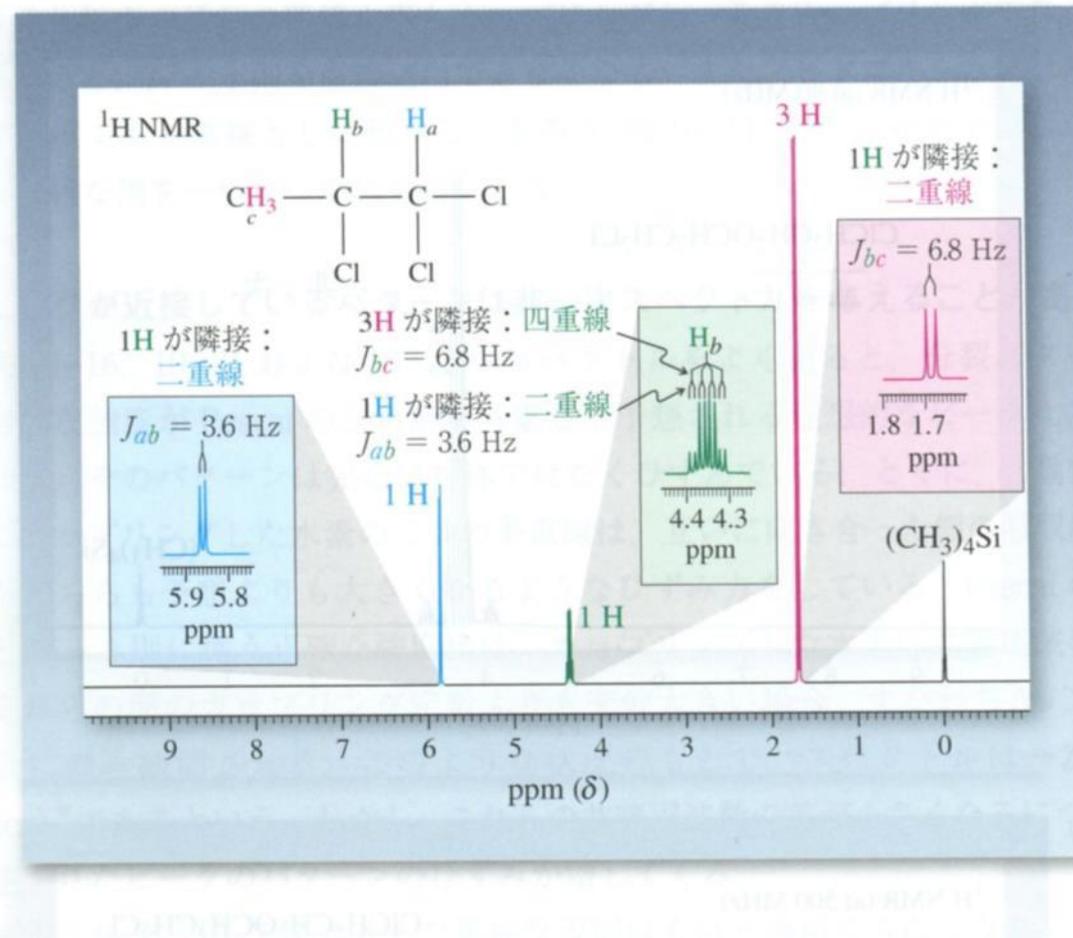


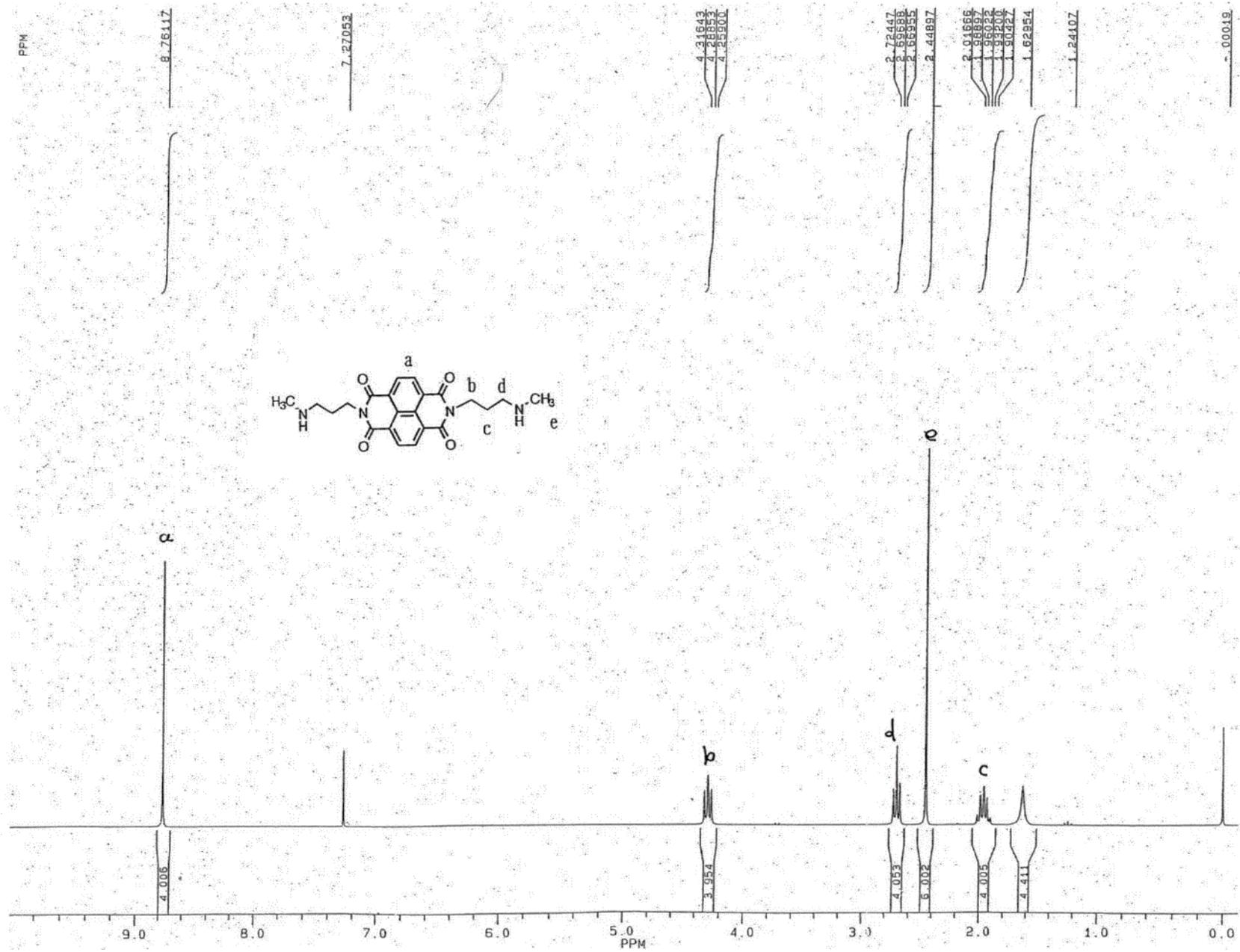
図 10-25

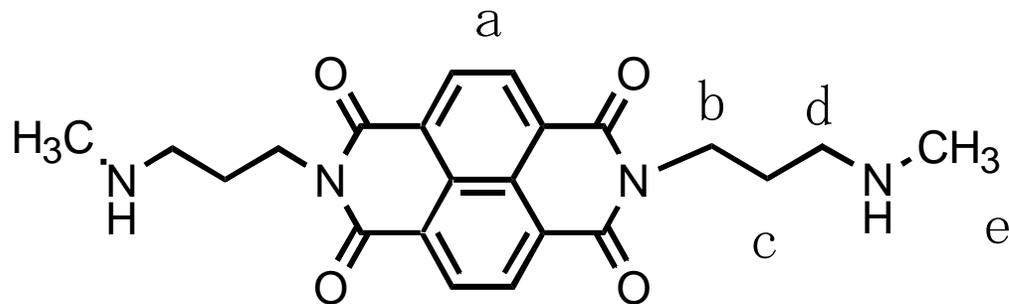
1,1,2-トリクロロプロパンの 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトル。核  $\text{H}_b$  は  $\delta = 4.35$  ppm に二重線の四重線、すなわち 8 本のピークとして現れる。

$J = \text{ピークの差 (ppm)} \times \text{装置の周波数 (MHz)}$   
で算出可能。

カップリングしている水素同士の  $J$  値は等しくなる。







$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, $\text{CDCl}_3$ ,基準TMS)

$\delta$ 值 (ppm)	歸 屬	分 裂	積 分 比	結 合 定 數 (Hz)
8.76	a	s	4.0H/4H	
4.28	b	t	4.0H/4H	$J_{b-c}=7.0$
2.70	d	t	4.1H/4H	$J_{d-c}=6.9$
2.45	e	s	6.0H/6H	
1.96	c	quin	4.0H/4H	$J_{c-b}=7.0, J_{c-d}=6.9$

## 課題レポート

酢酸メチルの $^1\text{H-NMR}$ を予想せよ。