

# 重水素化溶媒とロック

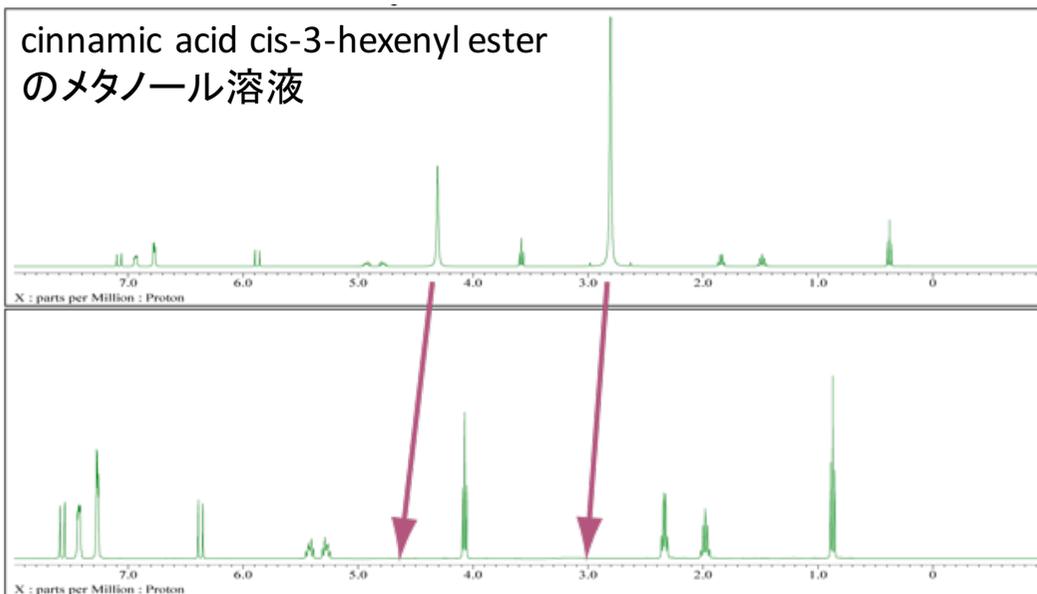
有機分析化学特論＋有機化学4  
第4回(2015/05/01)

$^1\text{H}$  NMRスペクトルの測定には  
重水素化溶媒を用いるのが普通  
→重水素化溶媒でなければ

→

最近は軽溶媒を用いたまま高分解能 $^1\text{H}$  NMRスペクトルを得るためのno-DNMRという手法も使われる

cinnamic acid cis-3-hexenyl ester  
のメタノール溶液



10% CAHE /Methanol

<http://www.j-resonance.com/application/?appid=NM-110002>

Org. Lett., 2004, 6, 953–956.

ここで溶媒の  
種類を選ぶ

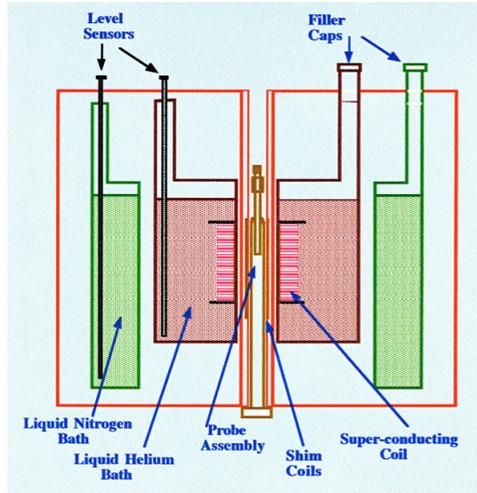
Options			
Field Strength	Helium	Nitrogen	
11.7473579[T]	54[%]	48[%]	
Sample State		Spinner	Temperature
Probe ID: 3396	Current: 0[Hz]	Current: 21.4[dC]	
Slot: No Changer	Target: 15[Hz]	Target: 25[dC]	
Solvent		Lock Control	
CHLOROFORM-D		Gain: 26	AUTO
CYCLOHEXANE-D12		Level: 180	Z1 Z2
D2O		Phase: 250.5[deg]	LOCK OFF
DMSO-D6		Offset: 70333.1[Hz]	OFF
METHANOL-D3			
METHYLENE-CHLORIDE-D			
CHLOROFORM-D			
Shim Groups		Auto Shims	
Z1 Z2 Z3 Z4	Reset: 8	Recall	AUTOSHIM OFF
SHIM_Z1	SHIM_Z2	SHIM_Z3	SHIM_Z4
-106.78[Hz]	-298.23[Hz]	-159.52[Hz]	194.66[Hz]
+5x +10x +50x	+5x +10x +50x	+5x +10x +50x	+5x +10x +50x
-5x -10x -50x	-5x -10x -50x	-5x -10x -50x	-5x -10x -50x

重水素ロック用のボタン

# シム調整と分解能・グラジエントシム

超電導磁石の磁場は

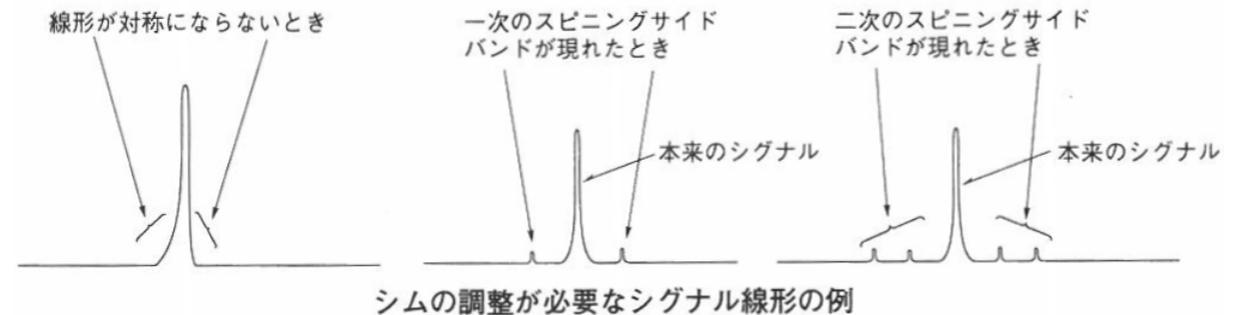
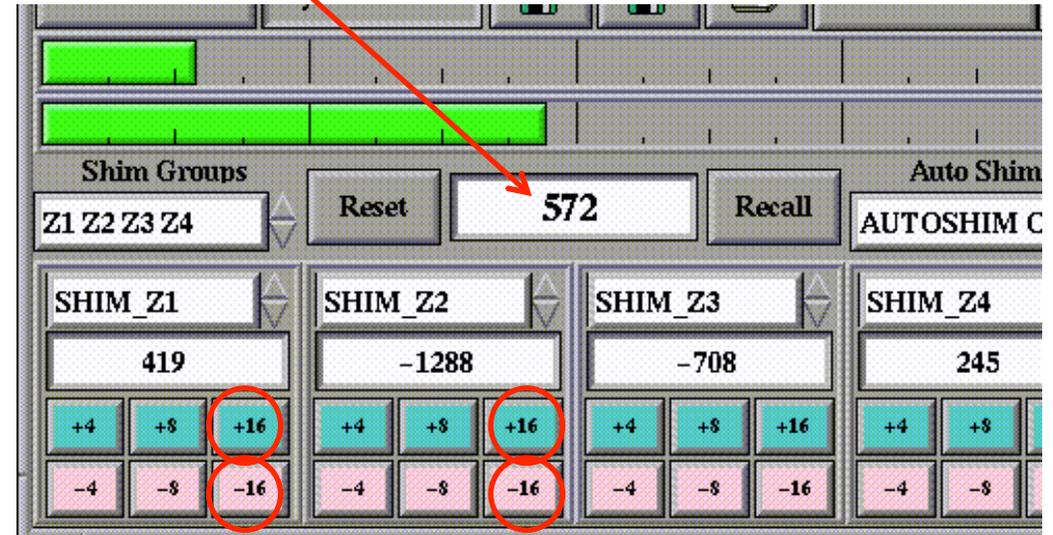
→  
→



<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap7-3.htm>

ロックシグナルが最大になるようにZ1,Z2を調整

coarse  
fine



グラジエントシム(Field Gradient Shimming)

→磁場勾配パルスを用いた測定を行い

# <sup>1</sup>H NMR化学シフトと基準物質

テキストp102

化学シフト:

表 2-2 いくつかの核における代表的な基準物質

核の種類	基準物質	基準とする 化学シフト(ppm)	備考
<sup>1</sup> H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> (HMDS)	0	有機溶媒用, 沸点113℃
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup> (DSS)	0	水溶液用
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CD <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na <sup>+</sup> (TSP)	0	〃
	ジオキサン	3.7	〃
	アセトニトリル	2.0	〃
<sup>13</sup> C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	CDCl <sub>3</sub>	76.9	溶媒として使用
	CD <sub>3</sub> OD	49.3	〃
<sup>19</sup> F	CFC <sub>3</sub>	0	沸点23℃
	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	-162.9	
	CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-63.9	
<sup>31</sup> P	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	85%水中
	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	113	
<sup>14</sup> N/ <sup>15</sup> N	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0	沸点101℃
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	

重水素化溶媒の残留プロトンを<sup>1</sup>Hの基準  
(例: CDCl<sub>3</sub>中のCHCl<sub>3</sub>は7.26 ppm)

各種重溶媒中における軽溶媒や  
不純物の化学シフトに関してまとめた論文(必読)

Organometallics 2010, 29, 2176-2179.

表 3.6 <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定用の溶媒

溶媒	<sup>1</sup> H NMR 化学シフトδ	H <sub>2</sub> O/ HDOδ	融点* (°C)	沸点* (°C)
四塩化炭素(CCl <sub>4</sub> )	—	—	-23	77
二硫化炭素(CS <sub>2</sub> )	—	—	-112 T	46
ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン(C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> )	—	—	-21	215 H
ジクロロジフルオロメタン(CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	—	—	-160 T	-30
[D <sub>1</sub> ]クロロホルム(CDCl <sub>3</sub> )	7.24	1.5	-64	61
[D <sub>4</sub> ]メタノール(CD <sub>3</sub> OD)	3.35	4.9	-98 T	64
	4.78			
[D <sub>6</sub> ]アセトン(CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> )	2.04	2.8	-95 T	56
[D <sub>6</sub> ]ベンゼン(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	7.27	0.4	6	80
[D <sub>12</sub> ]シクロヘキサタン(C <sub>6</sub> D <sub>12</sub> )	1.42		7	81
[D <sub>8</sub> ]トルエン(C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> )	2.30	0.4	-95 T	111
	7.19			
[D <sub>5</sub> ]ニトロベンゼン(C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	7.50		6	211 H
	7.67			
	8.11			
[D <sub>2</sub> ]ジクロロメタン(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	5.32	1.5	-97 T	40
[D <sub>1</sub> ]プロモホルム(CDBr <sub>3</sub> )	6.83		8	150 H
[D <sub>2</sub> ]1,1,2,2-テトラクロロエタン (C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	6.00		-44	146 H
[D <sub>3</sub> ]アセトニトリル(CD <sub>3</sub> CN)	1.93	2.1	-45	82
[D <sub>10</sub> ]ジエチルエーテル(C <sub>4</sub> D <sub>10</sub> O)	1.07		-116 T	35
	3.34			
[D <sub>6</sub> ]THF(C <sub>4</sub> D <sub>6</sub> O)	1.73	2.4	-108 T	66
	3.58			
[D <sub>6</sub> ]ジオキサン(C <sub>4</sub> D <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	3.58		12	102
[D <sub>6</sub> ]DMSO(CD <sub>3</sub> SOCD <sub>3</sub> )	2.49	3.3	19	189 H
[D <sub>5</sub> ]ピリジン(C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N)	7.19	5.0	-42	115
	7.55			
	8.71			
[D <sub>2</sub> ]水(D <sub>2</sub> O)	4.65	4.8	0	100
[D <sub>4</sub> ]酢酸(CD <sub>3</sub> COOD)	2.03	11.6	17	118
	11.53			
[D <sub>1</sub> ]トリフルオロ酢酸(CF <sub>3</sub> COOD)	11.5		-15	72
[D <sub>18</sub> ]ヘキサメチルリン酸トリアミド HMPT([(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO)	2.53		7	233 H,C

\*: 重水素化されていない化合物での値.

T: 低温測定に適している.

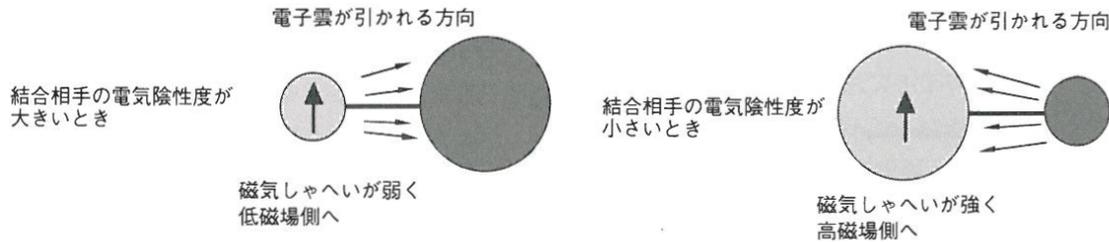
H: 高温測定に適している.

C: 発がん性.

# 化学シフトを決める要因: 磁気遮蔽

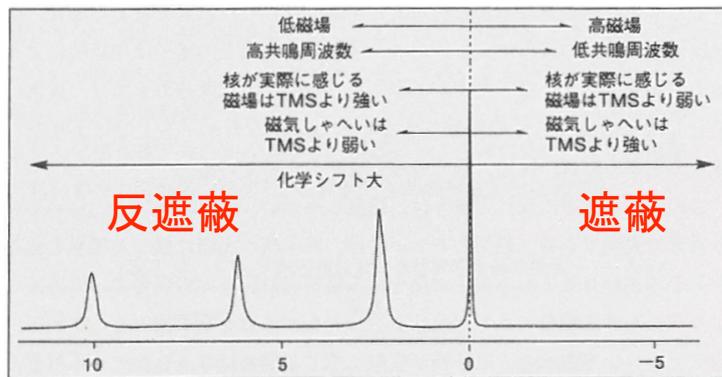
化学シフトは核スピンの周りの

=



磁気遮蔽受ける=  
反遮蔽受ける=

NMRチャートの向きと呼び方



代表的な官能基の磁気異方性効果

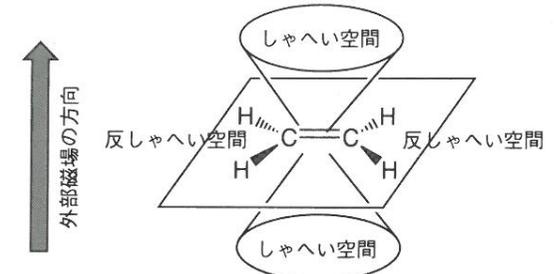


図 2-6 エチレン(二重結合)の異方性効果

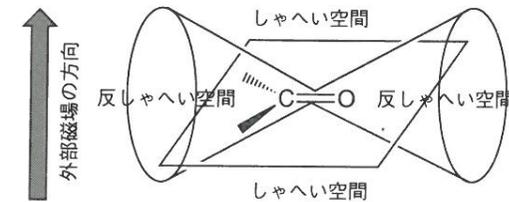


図 2-7 カルボニル基の異方性効果

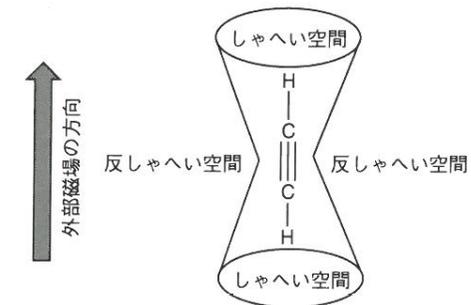


図 2-8 アセチレン(三重結合)の異方性効果

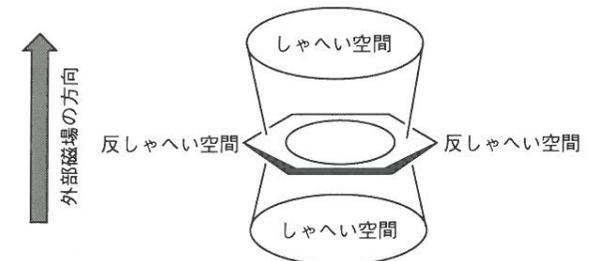
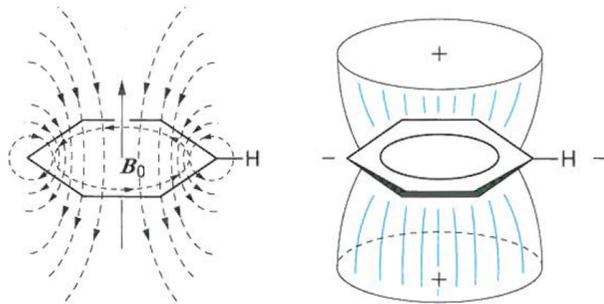


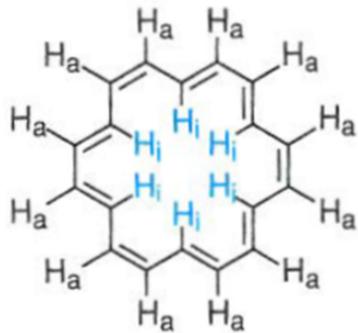
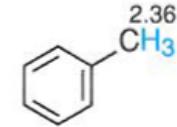
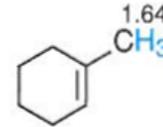
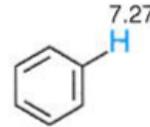
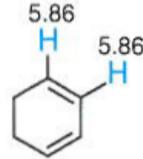
図 2-9 ベンゼン(芳香族)の異方性効果

# 芳香族環電流による化学シフト変化

## 芳香族環電流による低磁場シフト



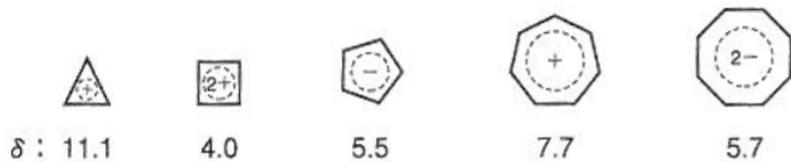
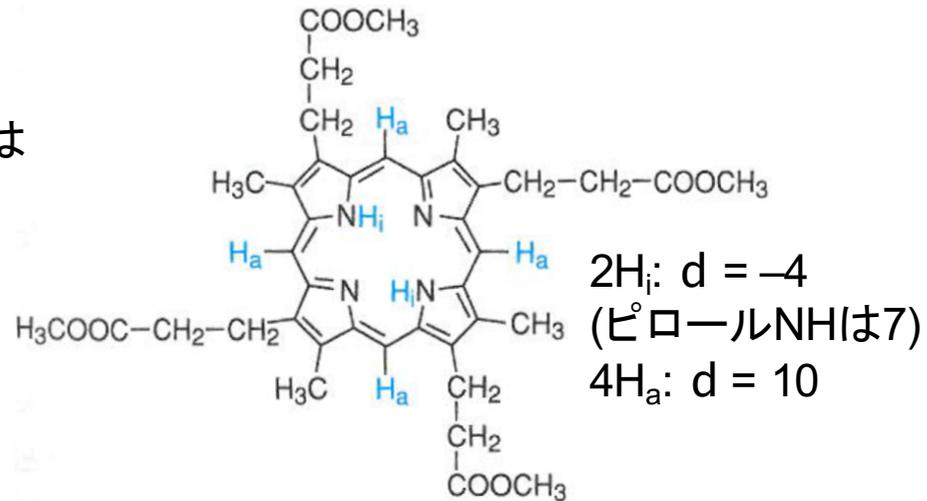
芳香族平面



芳香環内にあるプロトンは

$$12 H_a : \delta = 9.28$$

$$6 H_i : \delta = -2.99$$



イオン性の芳香族は  
環電流+電荷の影響あり  
電子密度  
電子密度

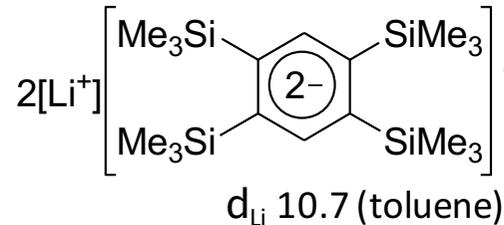
おまけ:<sup>7</sup>Li NMR化学シフト

芳香族→  
反芳香族→

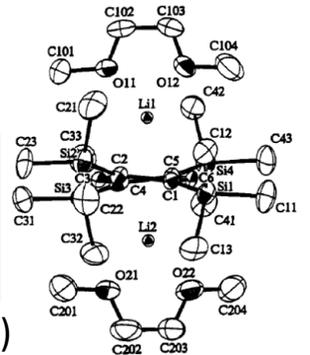


$$d_{Li} -8.6 (\text{Et}_2\text{O})$$

*J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8776.



*J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7082.



# 遮蔽定数とその成分

有効磁場強度：外部磁場と誘起磁場の和

$B_{\text{eff}}$ ：有効磁場強度

$B_0$ ：外部磁場

$\sigma$ ：遮蔽定数

共鳴条件は  $\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$  だが、実際に核が感じる磁場は有効磁場強度に等しいため

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_{\text{eff}}}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi} (1 - \sigma) \quad \text{と表現できる} (\sigma \text{は無次元量})$$

化学シフトを決定づける遮蔽定数  $\sigma$  は物理的にはいくつかの成分からなるテンソル量である

$^1\text{H}$ 以外の核では常磁性項が支配的  
=

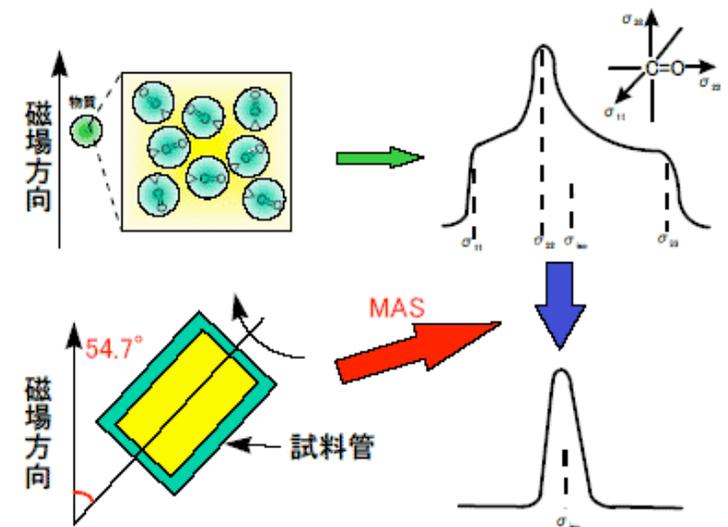
$$\text{遮蔽定数 } \sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'$$

$\sigma_{\text{dia}}$ ：遮蔽定数の  
 $\sigma_{\text{para}}$ ：遮蔽定数の  
 $\sigma'$ ：遮蔽定数のその他の項

テンソル？電子雲による遮蔽は空間的に異方性がある  
= 方向によって異方性異なるため行列式で表現可能  
通常は座標軸xyzを用いた3×3行列だが対角化できる

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

対角化された各成分(主値)は  
 固体NMRで測定可能  
 サンプルを回転させると単一シグナルに



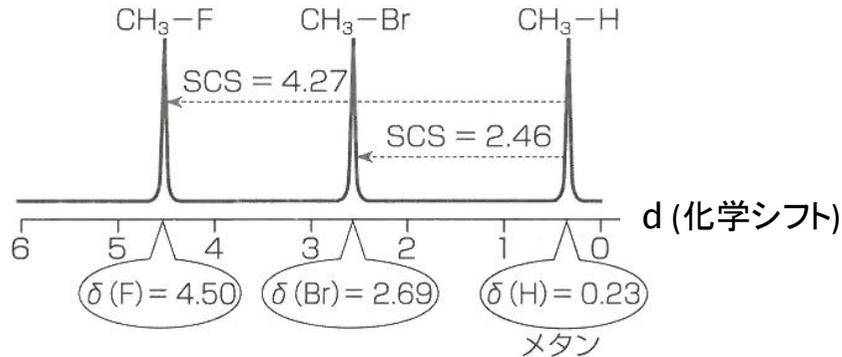
# <sup>1</sup>H NMR化学シフトの加成性

## 置換基化学シフト

(SCS: substituent chemical shift)

$$\text{SCS} = \delta(\text{X}) - \delta(\text{H})$$

$\delta(\text{X})$ :  $\text{CH}_3\text{-X}$ ,  $\delta(\text{H})$ :  $\text{CH}_3\text{-H}$



置換基の導入によって

水素置換のものとの化学シフトが  
どれだけ変わったかを示す値

→

例: ジブロモメタン  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  の化学シフト

$$0.23 + 2.46 \times 2 = 5.15 \text{ (実測値 } 4.94)$$

クローン酸メチルのビニルプロトン化学シフト

$$\text{H}^1: 5.25 + \text{gem-SCS}(\text{COOCH}_3) + \text{cis-SCS}(\text{CH}_3)$$

$$5.25 + 0.80 - 0.28 = 5.77 \text{ (実測値 } 5.82)$$

$$\text{H}^2: 5.25 + \text{gem-SCS}(\text{CH}_3) + \text{cis-SCS}(\text{COOCH}_3)$$

$$5.25 + 0.45 + 0.55 = 6.25 \text{ (実測値 } 6.47)$$

表 3.2 一置換アルカンのプロトン置換基化学シフト (SCS)\*

X	CH <sub>3</sub> X	C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> X		C <sup>3</sup> H <sub>3</sub> C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> X		
	H(CH <sub>3</sub> )	H(C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> )	H(C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> )	H(C <sup>3</sup> H <sub>3</sub> )	H(C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> )	H(C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> )
-H	(0.23)	(1.86)	(0.86)	(1.91)	(1.33)	(1.91)
-CH <sub>3</sub>	0.63	0.05	0.47	0.04	0.23	0.65
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.12	0.35	1.77	0.04	0.32	1.68
-CN	1.75	0.45	1.49	0.20	0.38	1.38
-COOH	1.85	0.30	1.50	0.09	0.35	1.40
-COOCH <sub>3</sub>	1.78	0.26	1.42	0.05	0.22	1.31
-COCH <sub>3</sub>	1.86	0.19	1.61	0.02	0.23	1.41
-CHO	1.95	0.27	1.60	0.07	0.32	1.44
-NH <sub>2</sub>	2.01	1.02	1.88	0.02	0.10	1.70
-NO <sub>2</sub>	4.06	0.72	3.51	0.12	0.78	3.37
-OH	3.16	0.32	2.73	0.02	0.20	2.58
-OCOCH <sub>3</sub>	3.45	0.35	3.19	0.06	0.23	3.07
-SH	1.77	0.45	1.58	0.11	0.24	1.55
-F	4.27	1.24	4.36	-	-	-
-Cl	2.83	0.47	2.61	0.15	0.48	2.56
-Br	2.46	0.80	2.51	0.15	0.56	2.44
-I	1.93	1.02	2.30	0.12	0.55	2.25

表 3.3 一置換エチレンのプロトン置換基化学シフト (SCS)\*

X	gem-SCS	trans-SCS	cis-SCS
-H	(5.25)	(5.25)	(5.25)
-alkyl	0.45	-0.22	-0.28
-aryl	0.69	-0.25	-0.28
-CN	0.27	0.75	0.55
-COOH	0.97	1.41	0.71
-COOalkyl	0.80	1.18	0.55
-COalkyl	1.10	1.12	0.87
-CHO	1.02	0.95	1.17
-Oalkyl	1.22	-1.07	-1.21
-OCOalkyl	2.11	-0.35	-0.64
-F	1.54	-0.40	-1.02
-Cl	1.08	0.18	0.13
-Br	1.07	0.45	0.35
-I	1.14	0.81	0.88

\*かっこ内の値はエチレン自身のもの

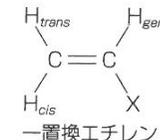


表 3.4 一置換ベンゼンのプロトン置換基化学シフト (SCS)\*

X	o-SCS	m-SCS	p-SCS
-H	(7.27)	(7.27)	(7.27)
-CH <sub>3</sub>	-0.17	-0.09	-0.18
-CN	0.27	0.11	0.3
-COOH	0.8	0.14	0.2
-COOCH <sub>3</sub>	0.74	0.07	0.20
-COCH <sub>3</sub>	0.64	0.09	0.3
-CHO	0.56	0.22	0.29
-NH <sub>2</sub>	-0.75	-0.24	-0.63
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.60	-0.10	-0.62
-NO <sub>2</sub>	0.95	0.17	0.33
-OH	-0.50	-0.14	-0.4
-OCH <sub>3</sub>	-0.43	-0.09	-0.37
-OCOCH <sub>3</sub>	-0.21	-0.02	-
-F	-0.30	-0.02	-0.22
-Cl	0.02	-0.06	-0.04
-Br	0.22	-0.13	-0.03
-I	0.40	-0.25	-0.03

\*かっこ内の値はベンゼン自身のもの

# 13C NMR化学シフト概観

核の比較:  $^{13}\text{C}$  vs.  $^1\text{H}$

$^{13}\text{C}$ の化学シフト範囲は広い(~200 ppm程度)

表 4.1  $^{13}\text{C}$  とプロトンの比較

項目	$^{13}\text{C}$	プロトン
天然存在比(%)	1.11	99.98
磁気回転比( $\gamma$ )	6.726	26.752
核スピン(I)	1/2	1/2
ラーモア振動数(MHz)*	25.22	100.00
相対感度(同数の核)	1/62.9	1
相対感度(天然存在比)	1/5800	1

\* 磁場の強さが 2.3488 T のときの振動数

表 4.2 代表的な炭化水素の  $\delta_{\text{C}}$  値と対応する  $\delta_{\text{H}}$  値

炭化水素	$\delta_{\text{C}}$ 値	$\delta_{\text{H}}$ 値
メタン	-2.3	0.23
エタン	6.5	0.86
プロパン	15.4( $\text{CH}_3$ ), 15.9( $\text{CH}_2$ )	0.91( $\text{CH}_3$ ), 1.33( $\text{CH}_2$ )
エチレン	123.3	5.25
アセチレン	71.9	1.48
ベンゼン	128.5	7.27

化学シフトの加成性:  $^1\text{H}$ と同様に加成性あり

表 4.5 一置換ペンタンの  $^{13}\text{C}$  置換基化学シフト (SCS)\*

X	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
-H	(13.7)	(22.6)	(34.5)	-	-
-F	70.1	8.0	-6.7	-0.1	0.0
-Cl	30.6	10.0	-5.3	-0.5	-0.1
-Br	19.3	10.1	-4.1	-0.7	0.0
-I	-7.4	10.5	-2.1	-1.1	-0.1
-H <sub>3</sub>	9.3	9.4	-2.5	0.4	0.2
-NH <sub>2</sub>	29.7	11.2	-5.0	0.1	0.0
-OH	48.3	10.0	-6.0	0.3	0.2
-CHO	31.4	0.7	-1.9	0.8	0.5
-COCH <sub>3</sub>	30.7	2.1	-1.2	1.4	1.2
-COOH	20.5	2.3	-2.7	0.2	0.3
-C≡N	3.7	3.2	-2.9	-0.4	0.8
-C≡CH	5.0	5.8	-3.0	0.4	-
-CH=CH <sub>2</sub>	20.3	6.2	-2.8	0.0	-0.1

\* カッコ内の値はペンタン自身のもの

表 4.6 一置換エチレンの  $^{13}\text{C}$  置換基化学シフト (SCS)\*

X	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$
-H	(123.3)	(123.3)
-CH <sub>3</sub>	10.6	-7.9
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25.3	-13.3
-CN	-15.1	14.2
-COOH	4.2	8.9
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.3	7.0
-COCH <sub>3</sub>	15.0	5.8
-CHO	13.1	12.7
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19.8	-10.6
-NO <sub>2</sub>	22.3	-0.9
-OCH <sub>3</sub>	29.4	-38.9
-OCOCH <sub>3</sub>	18.4	-26.7
-F	24.9	-34.3
-Cl	2.6	-6.1
-Br	-7.9	-1.4
-I	-38.1	7.0

\* カッコ内の値はエチレン自身のもの

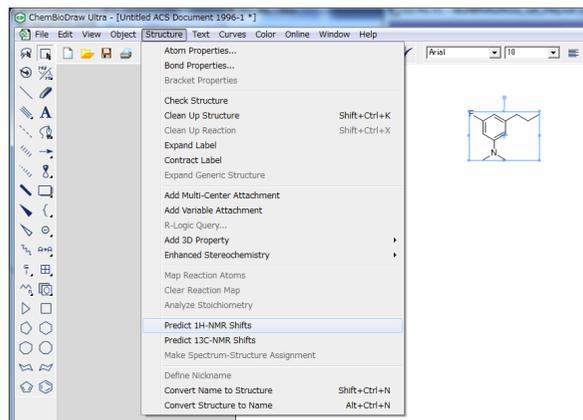
表 4.7 一置換ベンゼンの  $^{13}\text{C}$  置換基化学シフト (SCS)\*

X	<i>ipso</i> -SCS	<i>o</i> -SCS	<i>m</i> -SCS	<i>p</i> -SCS
-H	(128.5)	(128.5)	(128.5)	(128.5)
-CH <sub>3</sub>	9.2	0.7	-0.1	-3.1
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22.1	-3.4	-0.4	-3.1
-CN	-15.7	3.6	0.7	4.3
-COOH	2.1	1.5	-0.1	5.2
-COOCH <sub>3</sub>	2.0	1.2	-0.1	4.3
-COCH <sub>3</sub>	8.9	0.1	-0.1	4.4
-CHO	8.4	1.2	0.5	5.7
-NH <sub>2</sub>	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.5	-15.4	0.9	-11.5
-NO <sub>2</sub>	19.9	-4.9	0.9	6.1
-OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
-OCH <sub>3</sub>	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-OCOCH <sub>3</sub>	22.4	-7.1	0.4	-3.2
-SH	2.1	0.7	0.3	-3.2
-F	34.8	-13.0	1.6	-4.4
-Cl	6.3	0.4	1.4	-1.9
-Br	5.8	3.2	1.6	-1.6
-I	-34.1	8.9	1.6	-1.1

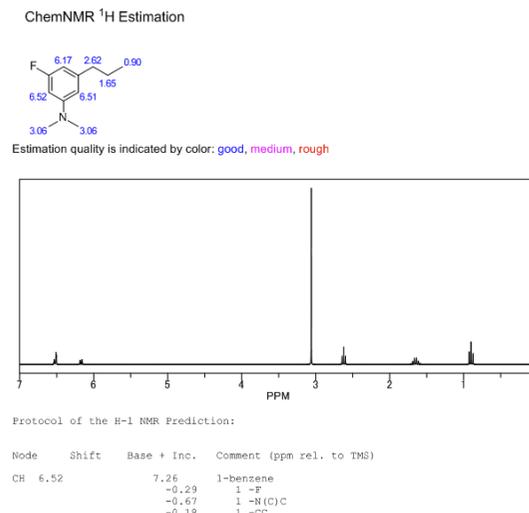
\* カッコ内の値はベンゼン自身のもの

# コンピューターを用いた化学シフト予測

ChemDraw(Ultra以上)には  
化学シフト予測機能が付いている



出力画面イメージ



最近はSciFinderにも同様の機能あり・・・

Spectra Properties	Value	Condition	Note	Top
Carbon-13 NMR Spectrum	<a href="#">See spectrum</a>		(2)	
Proton NMR Spectrum	<a href="#">See spectrum</a>		(2)	
Structure-related Properties	Value	Condition	Note	Top
Polar Surface Area	3.24 A2		(1)	
Thermal Properties	Value	Condition	Note	Top
Boiling Point	257.7±20.0 °C	Press: 760 Torr	(1)	
Enthalpy of Vaporization	49.53±3.0 kJ/mol	Press: 760 Torr	(1)	
Flash Point	109.7±21.8 °C		(1)	

(1) Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2013 ACD/Labs)  
(2) Predicted NMR data calculated using Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs) Software V11.01 (© 1994-2013 ACD/Labs)

## 追加参考テキスト

(1) 講談社「NMR入門プログラム学習」  
J・E・ホーズ 著、竹内敬人 訳

ISBN: 9784061299696

(2) 講談社「よくある質問 NMRの基本」  
竹内敬人・加藤敏代 著

ISBN: 9784062803038

