

スピン-スピンカップリング

結合を介した核スピン同士の相互作用
＝カップリング

有機分析化学特論＋有機化学4
第5回(2015/05/08)

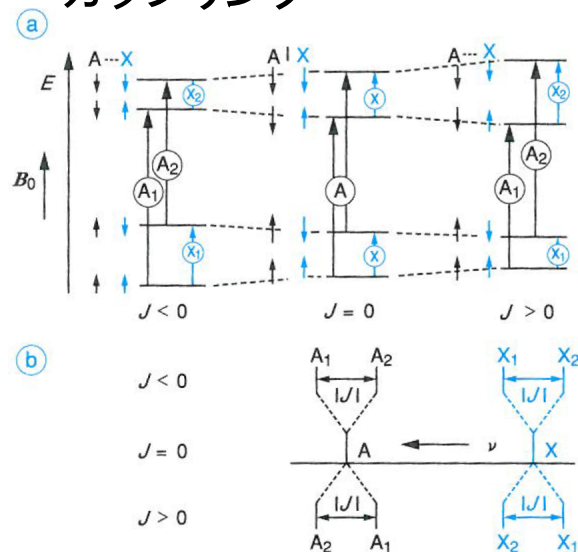


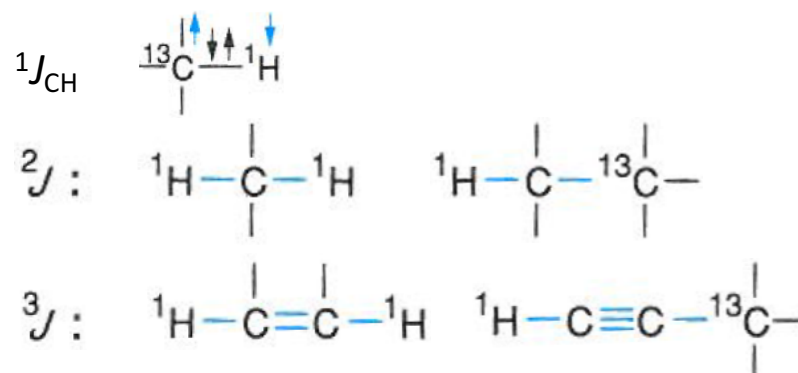
図 3.3 ② 2 スピン系 ($m = \pm 1/2$) のとりうるスピンの組合せとエネルギー準位および $J \neq 0$ のときの NMR 遷移

↑ : A の共鳴, ↑ : X の共鳴.

② $J < 0$, $J = 0$, $J > 0$ のときのスペクトルの模式図

スピンの向きで
エネルギー上昇 → $J > 0$
スピンの向きで
エネルギー上昇 → $J < 0$

カップリング定数 J は左肩に
注目する核スピンの間にある
結合の本数を記す



核の等価性とスピン系

分子中の二つの核が
分子中の対称要素で入れ替え可能 or 早い分子内での変換により時間的に平均化される
＝

たまたま化学シフトが同じ核＝

化学シフトが等価な n 個の核スピンAと m 個の核スピンBがカップリングしている
→スピン系 A_nB_m と記述

化学シフト等価な核がある1種のカップリングを持つ

＝

スピン系 A_nB_m では核スピンAの n 個は磁氣的に等価、核スピンBの m 個も磁氣的に等価

※磁氣的等価な核同士ではシグナルの分裂が現れない

3成分系 $A_nB_mM_x$ では、 J_{AB} , J_{AM} , J_{BM} が1種類ずつしかない場合＝ABMそれぞれが磁氣的に等価

例： 1,1-difluoromethane

1H_A から見ると

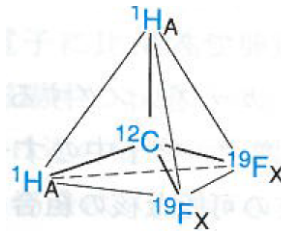
→化学的に等価な

二つの $^{19}F_X$ は同じ $^2J_{FH}$ でカップリング

＝二つの $^2J_{FH}$ は区別不可能

＝ $^{19}F_X$ 同士は磁氣的に等価

$^{19}F_X$ から見ても同じ



1,1-difluoroethylene

1H_A から見ると

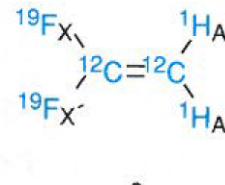
→化学的に等価な

$^{19}F_X$ と $^{19}F_{X'}$ は異なる $^3J_{FH}$ でカップリング

＝二つの $^3J_{F \times H_A}$ および $^3J_{F \times H_A}$ は区別できる

＝ $^{19}F_X$ と $^{19}F_{X'}$ は磁氣的に非等価

1H_A , $^{19}F_X$, $^{19}F_{X'}$ から見ても同じ



シグナルの分裂様式: $2nI+1$ 則

スピン量子数 I の核 n 個と相互作用すると
シグナルは $2nI+1$ 本に分裂する → $I = 1/2$ の場合

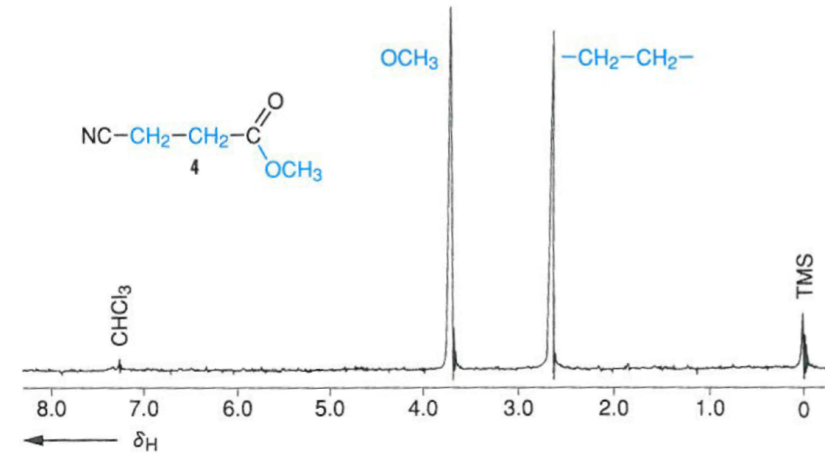
表 3.2 一次スペクトルでのスピン-スピン相互作用によるカップリングパターン

隣接する核のカップリングの数とスピン		線の本数(シグナル多重度)	相対強度 ^{a)}
$I = 1/2$	$I = 1$		
0	0	1 (singlet)	1
1	1	2 (doublet)	1 : 1
2	2	3 (triplet)	1 : 2 : 1
3	3	4 (quartet, quadruplet)	1 : 3 : 3 : 1
4	4	5 (quintet, quintuplet)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	5	6 (sextet)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	6	7 (septet)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1
		0	1 (singlet)
		1	3 (triplet)
		2	5 (quintet, quintuplet)
		3	7 (septet)

($I = 1/2$ のとき)
分裂時の強度は
二項係数に
=

a) $I = 1/2$ のとき, 相対強度は二項係数である。これはパスカルの三角形から計算できる。

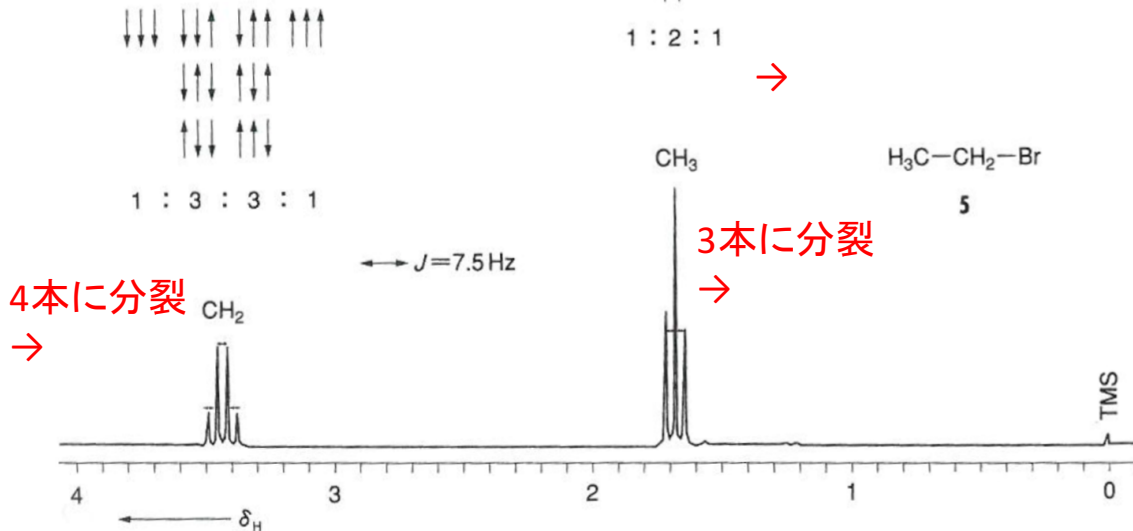
例外: 化学シフト等価な核は互いに分裂しない



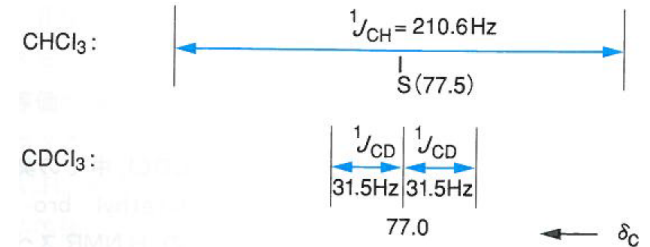
CDCl₃ 中での CH₃CH₂Br の ¹H NMR スペクトル (A₂B₃ スピン系)

※化学シフトは

↑↑↑↑↑
↑↓
1 : 2 : 1
↑
カッピング定数 J は



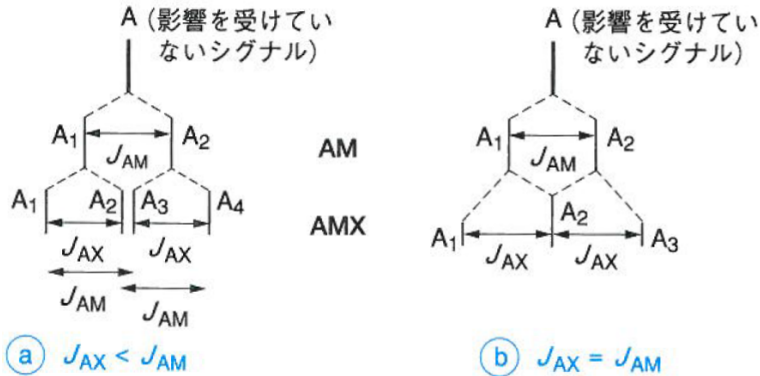
他の例: ¹³C 核と ¹H 核
または ²H 核との分裂



重水素 ²H (D) は $I = 1$ なので

多スピン系と枝分かれ法

AMX系の核スピンAにおける カップリングパターン



J の大きさが異なるとき
=

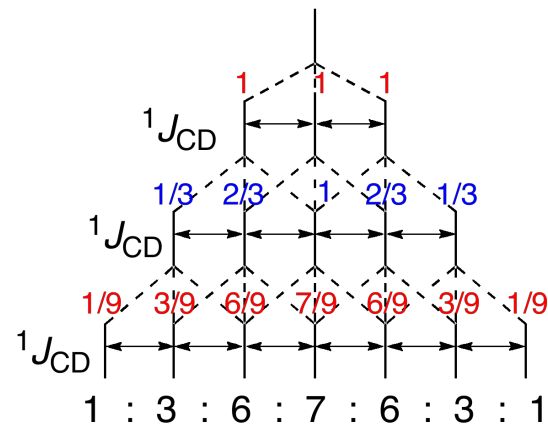
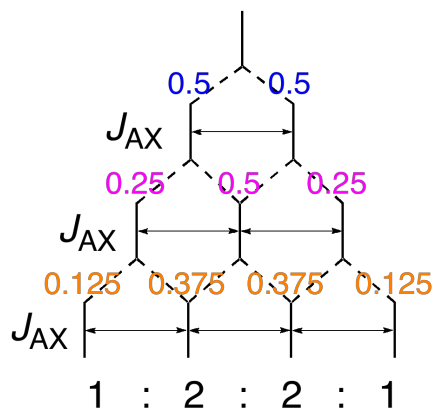
J の大きさが同じとき
=

特定の核スピンに注目し、
カップリングしている場合は
スピン量子数 I に基づき分裂させ、
カップリングしているスピンの数だけ
分裂操作を繰り返していくと
シグナルの形がわかる
→枝分かれ法

$A_n B_m$ 系の核スピンAにおいては
 J_{AB} が一定だと考えると $2nI+1$ 則が理解可能

AB_3 系における核スピンA

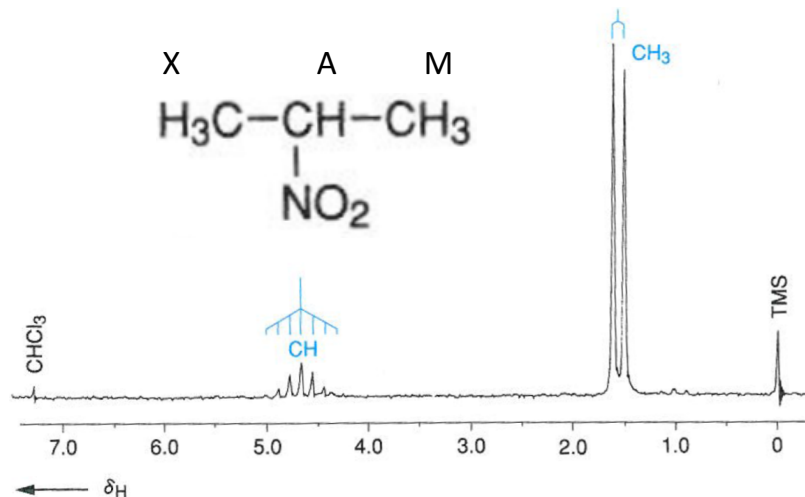
$PhCD_3$ における核スピン ^{13}C



※枝分かれ法では

一番上の段に適当な数字を割りふり、
それぞれの分裂で均等に割った後に
同じ箇所に来た数字を足せば良い

多スピン系とカップリング定数・ループ効果

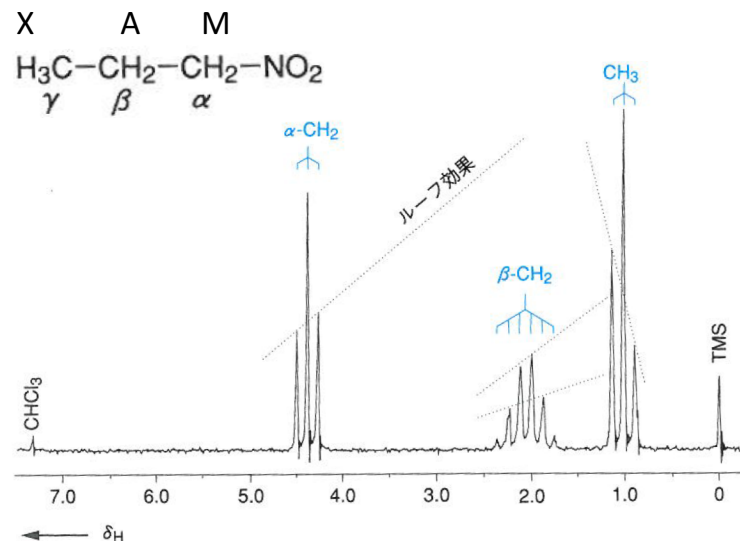


AM₃X₃系における核スピンAの分裂

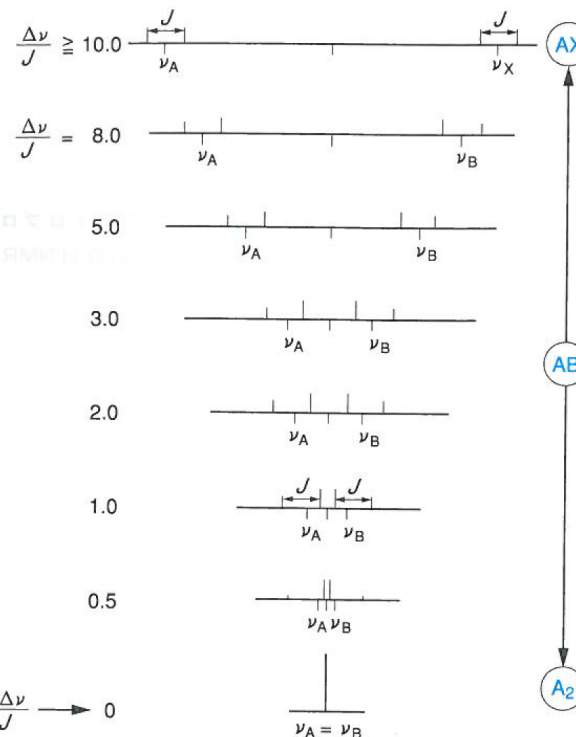
Mの核n個あたりn+1個に分裂
Xの核m個あたりm+1個に分裂

=

※



カップリングしている核スピンの化学シフトが近い場合は
お互いに近い方のピークが大きくなる =



化学シフト差と
カップリング定数の比で
ループ効果の度合いが決まる

※化学シフトが一致したら
分裂は無くなる

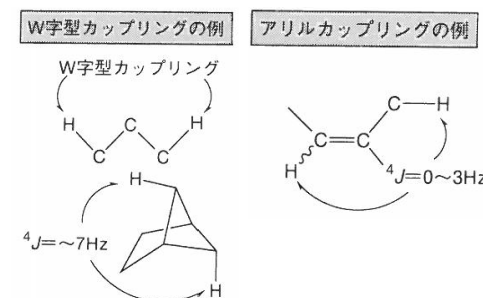
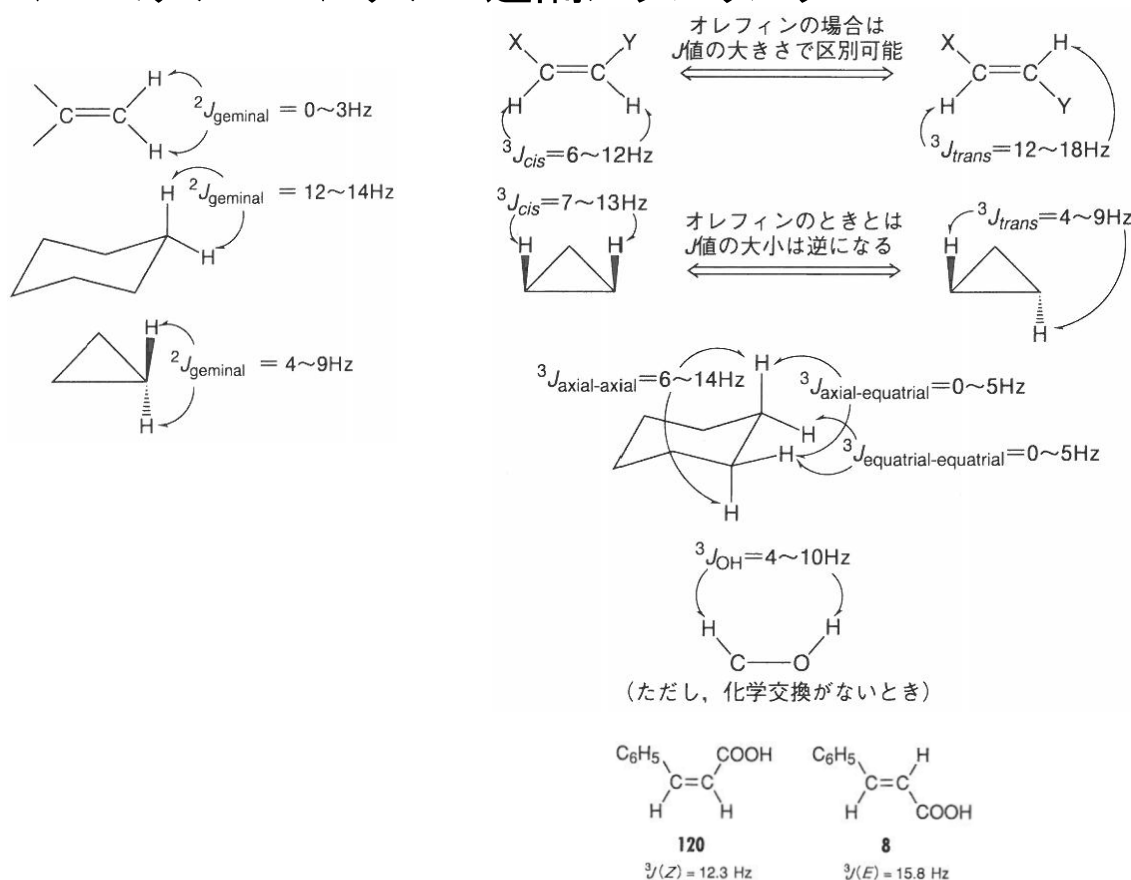
$$\frac{|\nu_A - \nu_M|}{J_{AM}} < \frac{|\nu_X - \nu_M|}{J_{XM}}$$

カップリング定数の大きさと各論

スピンAとXの間でカップリング定数 J を決める要因と一般傾向

- (1) 磁気回転比 γ_A と γ_X に比例する
- (2) 結合の本数が少ないほど $|J|$ が大きい(ただし $^2J < ^3J$ となることが多い)
- (3) 結合次数が大きいほど、原子番号が大きいほど $|J|$ が大きい(1H 以外の多核でも見える)

ジェミナル・ビシナル・遠隔カップリング



ビシナルカップリング定数の

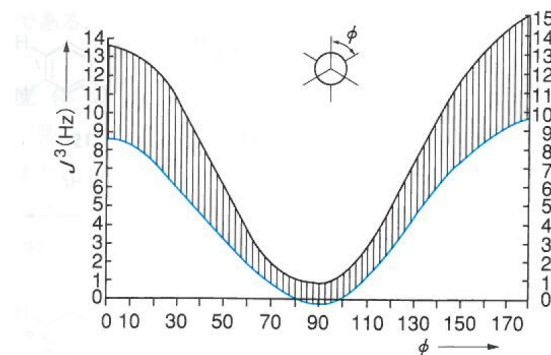


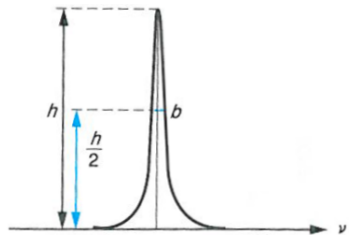
図 3.34 ビシナルカップリング定数 3J と二面角 ϕ の関係

—: Karplus 曲線.

$$^3J = \begin{cases} 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 & (0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ) \\ 9.5 \cos^2 \phi - 0.28 & (90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ) \end{cases}$$

シグナルの線幅

NMRシグナルの形と線幅

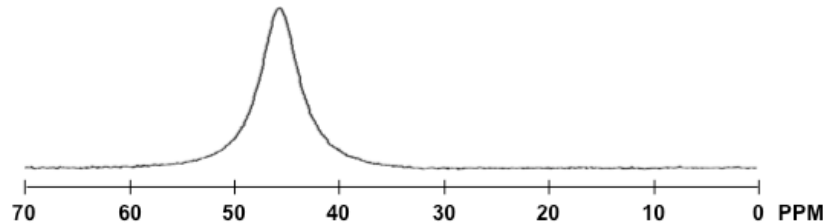


h : 高さ
 $h/2$: 高さが半分の線
 b : 半値幅

線幅が太くなる原因

- ・
- ・長い横緩和時間 T_2
- ・

例: ^{11}B 核($I = 3/2$)のNMRシグナル



普通のパイレックスガラスの材料である
ホウケイ酸ガラスにはホウ素が含まれるため
 ^{11}B NMR測定にはホウ素を含まない石英NMR管を使う

^1H NMRスペクトルなのに線幅が広い・・・

(1) サンプルを溶かしすぎていないか？

^{13}C NMRスペクトルを測定するために濃い溶液を作ると粘度が上がる

→

(2) 溶液中に沈殿などの固体が分散していないか？

→同上

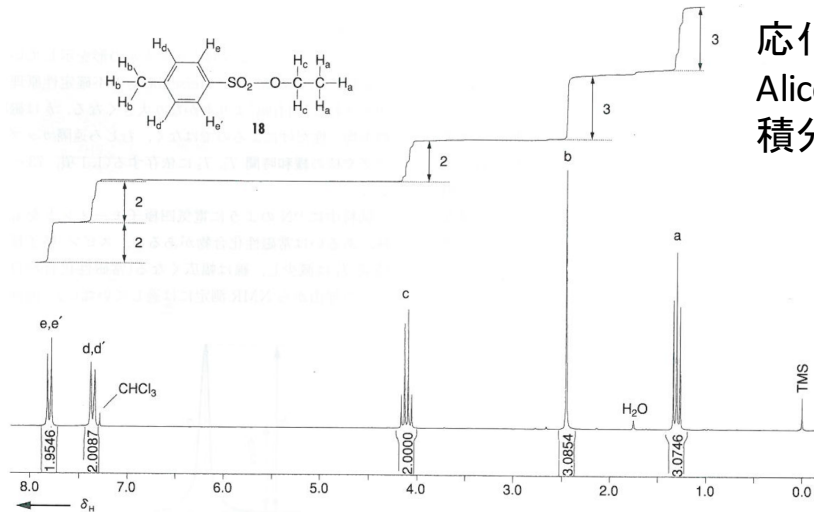
(3) 溶媒の量が少なすぎたり多すぎたりしないか？

→同上

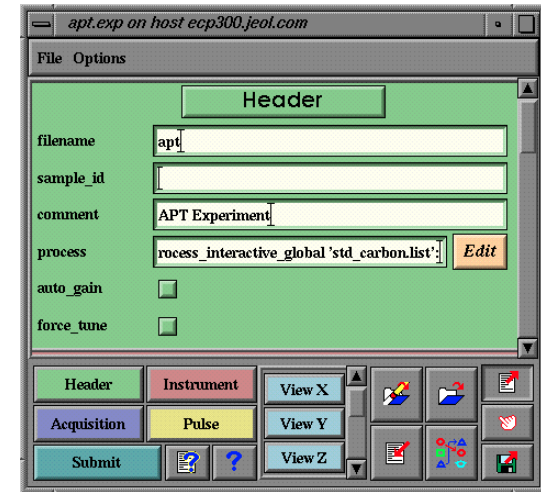
シグナルの強度

NMRシグナルの強度:

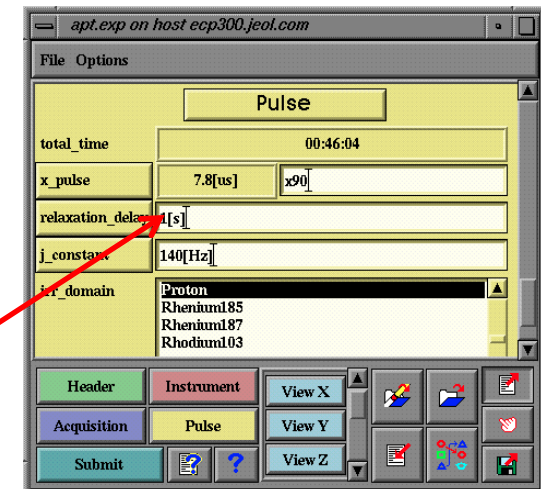
吸収曲線の面積(=積分強度)は測定している ^1H 核の数に比例する



応化で使用している
Aliceというソフトウェアでは
積分を分離して描くことも可能



下方に
スクロール



※通常の ^{13}C NMRでは

→それぞれの核ごとの緩和時間が大幅に異なるため

(一般に4級炭素の縦緩和時間は長く、積分が小さく観測される)

NOE(核オーバーハウザー効果)により

Hが結合している炭素のシグナルが増強されるため

サンプルはきれいなはずなのに積分が合わない...

(1)

→baselineに見えるところも積分をとれ

→他の核とカップリングしてbroadeningしている可能性を疑え

(2)

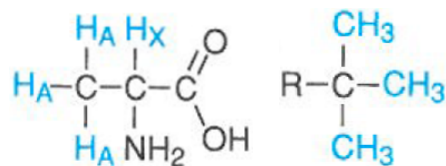
→ここのrelaxation_delayを増やして測定し直す

交換過程と等価性：分子内位置交換過程

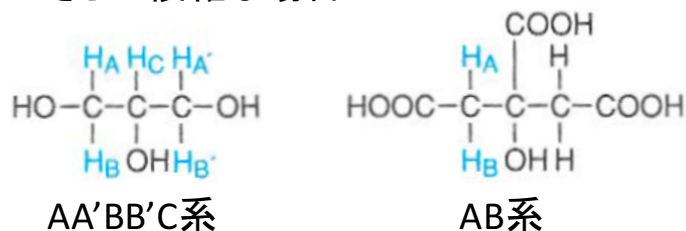
同じ炭素上の水素の位置交換

回転により互いが重なる水素HAは
化学的に等価である

=
=



さらに複雑な場合

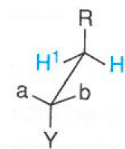


異なる炭素上の水素の位置交換

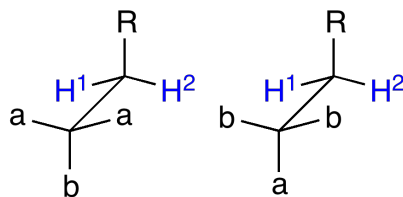
配座の変化により分子内で
アルキル基が入れ替わる過程



メチレン基の場合は少し複雑
(右の化合物を考える)



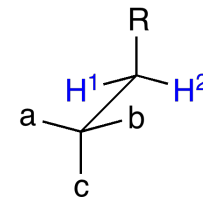
case 1: Y = a or Y = b



手前の炭素の回転で
対称面を持つ配座ができる

=
=

case 2: Y ≠ a, b



手前の炭素をどう回転しても
対称面は生成しない

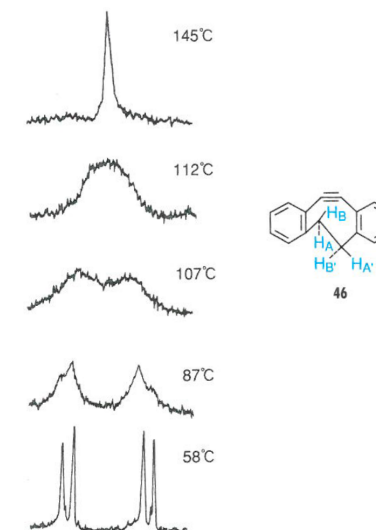
=

(=互いにカップリングする)

※エナンチオトピック水素も
キラルな溶媒に溶かすと
非等価になることあり

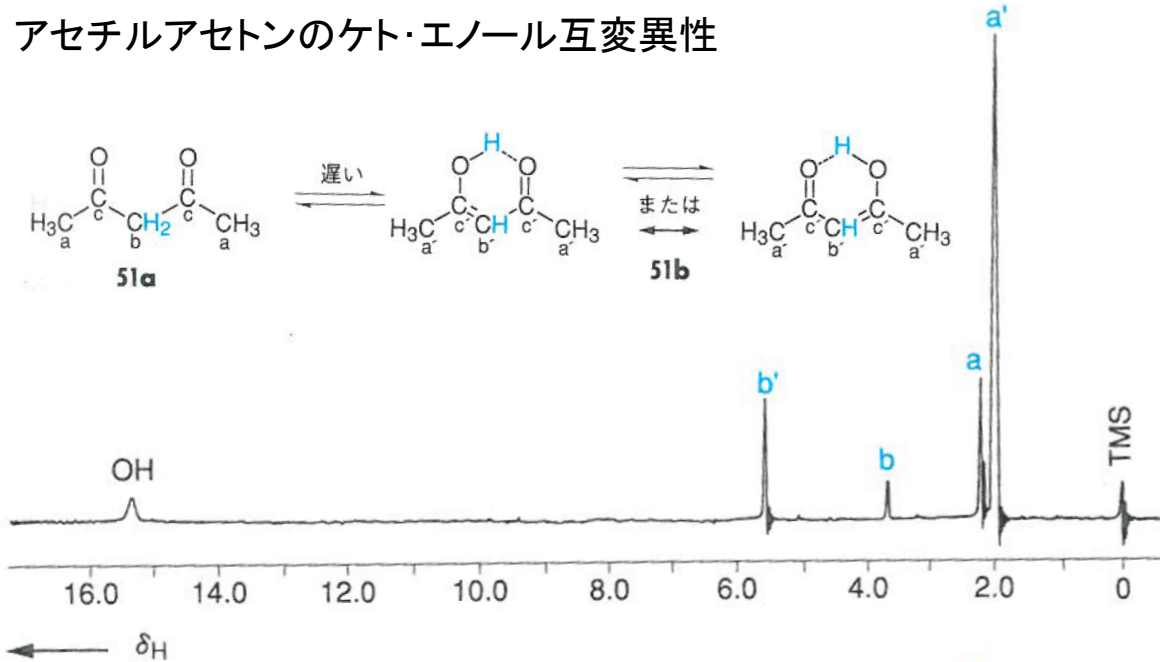
※キラルまたはプロキラルな基の存在は
メチレン基の2個の水素を
ジアステレオトピック(非等価)にする

配座の変化により分子内で
アルキル基が入れ替わる過程
右の例ではHAとHBが入れ替わる



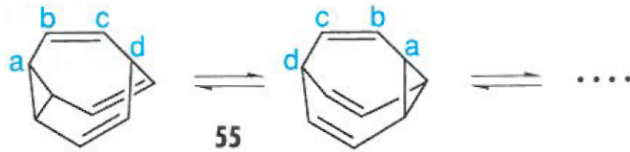
交換過程と等価性：化学的交換過程

アセチルアセトンのケト・エノール互変異性

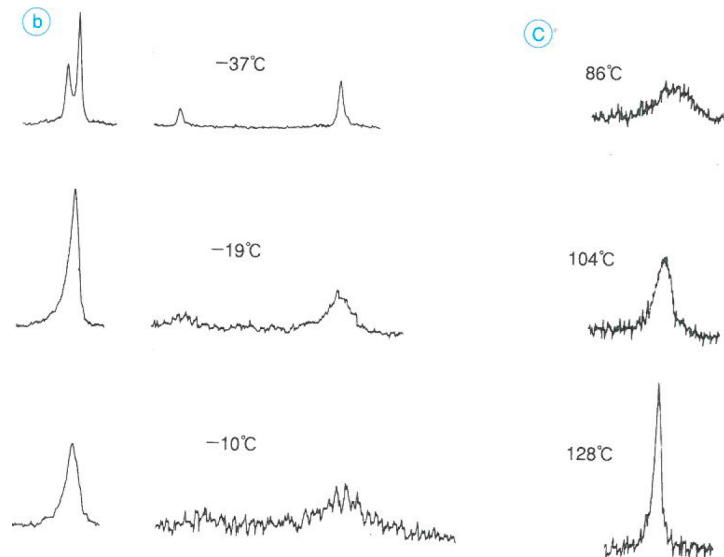
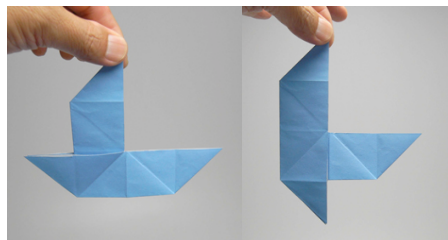


室温ではケト形とエノール形の両方が別々に観測されるが

ブルバレンの原子価互変異性

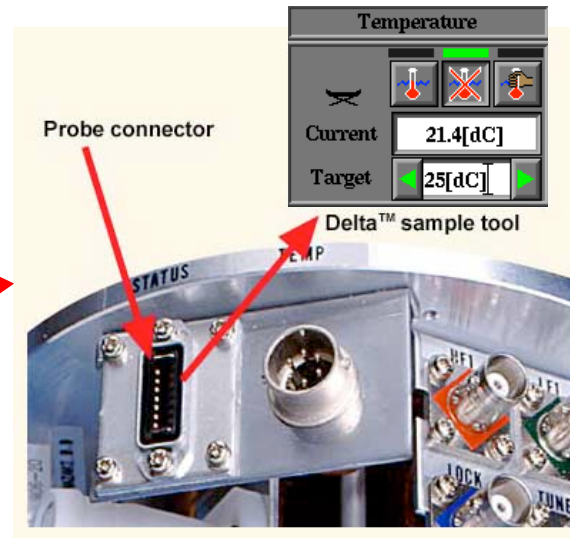
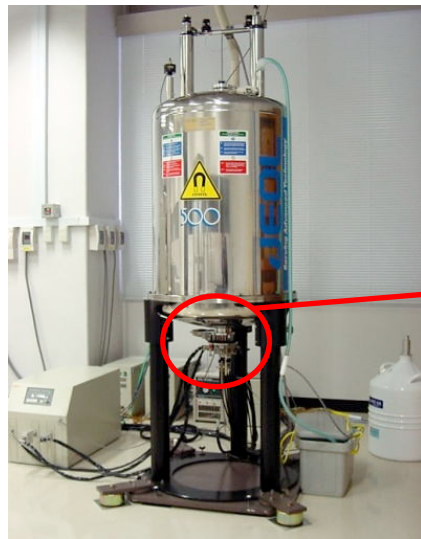


10!/3個の異性体間で
Cope転位を繰り返していき
全ての10個の炭素と
それに結合した水素が
入れ替わる



温度可変(VT: variable temperature)測定

NMRマグネットの下に温度可変ユニットが入っている



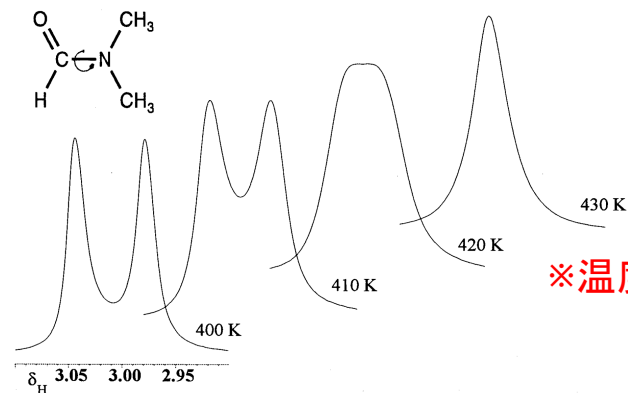
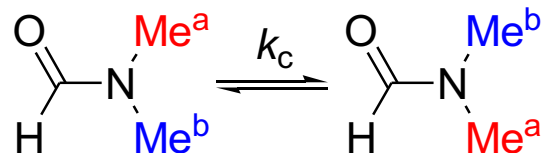
制御ソフトウェアのメニューから
サンプルの温度を設定できる



低温測定を行う際は
液体窒素を蒸発させて出てくる
低温の窒素ガスをサンプルに吹き付ける
→ 溶媒が凍る温度までは測定可能

動的過程の解析: 反応速度との関係

動的NMR法(1) コアレス法 ($10^0 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)



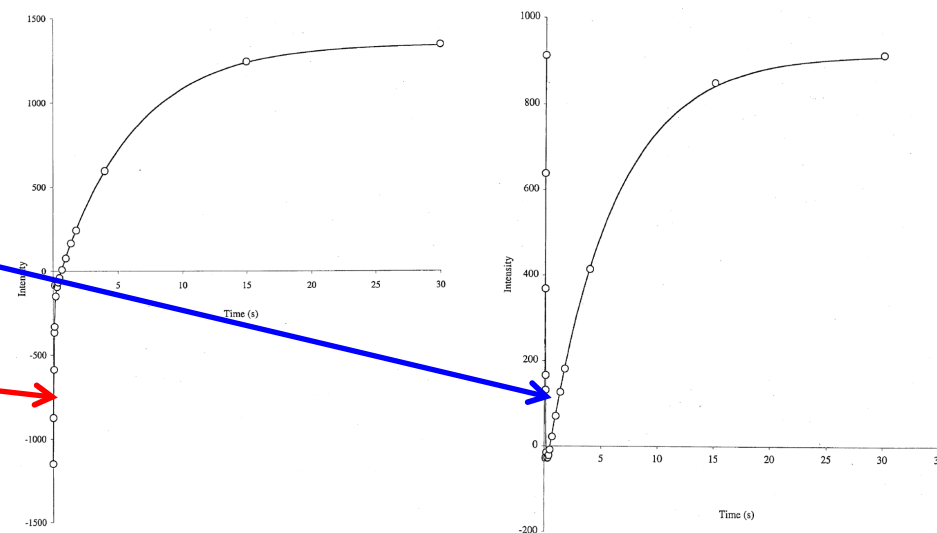
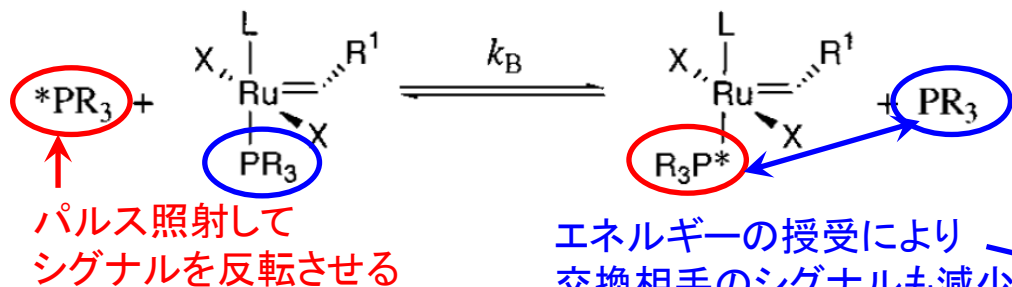
※温度可変測定を行って

$\Delta\nu$ = 完全に分離した際の化学シフト差
 k_c = C=N結合の回転速度

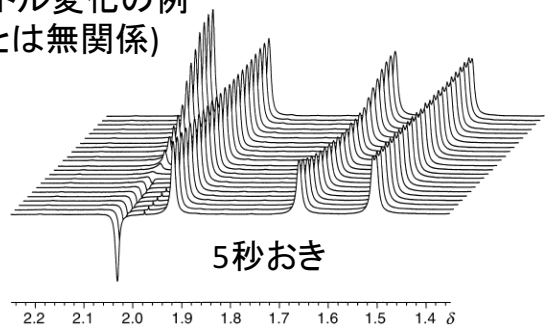
S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, "150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course", Wiley-VCH, ISBN: 3527295127

動的NMR法(2) 飽和移動法 ($10^{-1} \sim 10^1 \text{ s}^{-1}$) コアレス法よりも遅い過程が対象

^{31}P NMRシグナルの変化を追跡



スペクトル変化の例
(上記とは無関係)



J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 749.
J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 6543.