

2018年度 有機化学特論A・有機立体化学特論

担当: 名大院工 山下 誠

講義計画

NMR分光法に関する講義＋到達度テスト
小テストと到達度テストの合計で成績評価を行う

教科書

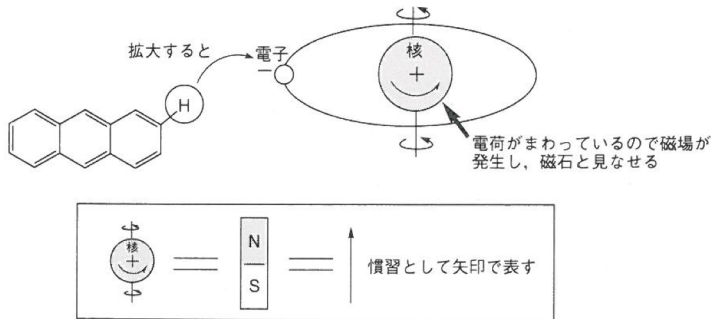
化学同人「有機化学のためのスペクトル解析法-
UV、IR、NMR、MSの解説と演習」
Hesseら 著、野村正勝 監訳
馬場章夫・三浦雅博ほか 訳
ISBN: 9784759811933

参考書

- (1) 化学同人
「これならわかるNMR その使い方とコンセプト」
安藤喬志・宗宮創 著 ISBN: 9784759807875
- (2) 東京化学同人
「有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMRの併用」
Silversteinら 著、荒木峻ほか 訳 ISBN: 9784807906338
- (3) 化学同人「これならわかる二次元NMR」
福士江里・宗宮創 著 ISBN: 9784759810646

NMR(核磁気共鳴)の基本原理

核スピンと磁気モーメント



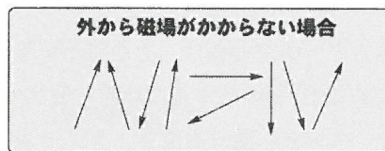
原子核は正の電荷を持ち、
その回転(スピン)により
磁石としての性質を持つ

→

外部磁場によって核スピンのエネルギー準位は変わる：Zeeman分裂

核スピンのエネルギー準位

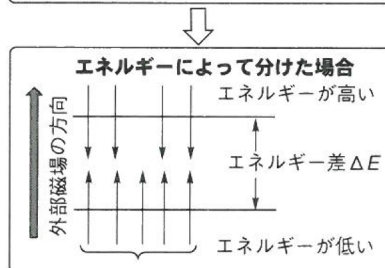
m : 磁気量子数 $[+I, \dots, -I]$
 I : スピン量子数(整数or半整数)
 γ : 磁気回転比(核に固有の定数)
 h : プランク定数
 B_0 : 外部磁場



核スピンはどれも勝手な
方向を向いている。

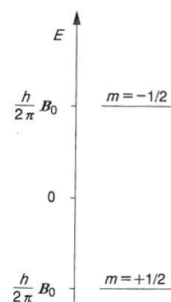


核スピンの向きは磁場方向と
その反対に、きれいに分かれる。

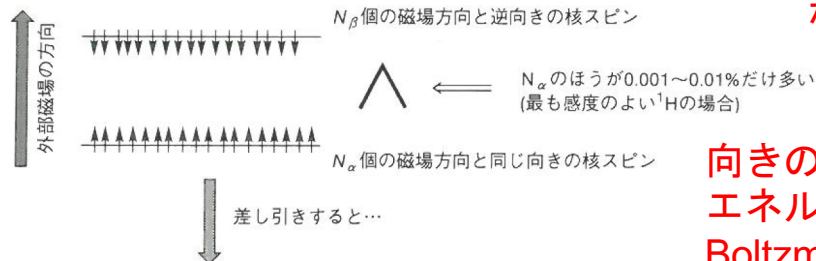


エネルギーの低い状態の
核スピンのほうが数が多い。

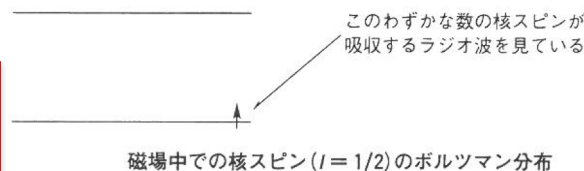
図 1-4 外部磁場中での核スピンのようす



磁場中での核スピン($I=1/2$)のボルツマン分布
 $N_\alpha / N_\beta \approx 1 + (1/kT)(\gamma h B / 2\pi)$



差し引きすると...



磁場中での核スピン($I=1/2$)のボルツマン分布

NMRでは
低エネルギーの核スピンの
高エネルギーの核スピンの
なる時の吸収を観測

向きの異なる核スピン間での
エネルギー差はわずかなため
Boltzmann分布に従うと

外部磁場と同じ方向=
外部磁場と逆の方向=

代表的な原子核の特徴

全ての原子核には固有のパラメータが存在する

スピン量子数：スピンの角運動量を決める量子数

磁気回転比：

=

磁気モーメント：

天然存在比：1つの元素の中でその同位体が存在する割合

表 3.1 有機化合物の NMR スペクトルに関連する核の性質

同位体	スピン量子数	磁気回転比 γ (rad/Ts)	磁気モーメント μ (単位は μ_N)	天然存在比 (%)	核一つ当たり の相対感度	天然存在比を考 慮したうえでの 相対感度	2.3488 T の磁場 中における共鳴 周波数 ν_0 (MHz)
^1H	1/2	26.752×10^7	2.793	99.985	1.000	1.000	100.000
$^2\text{H} \equiv \text{D}$	1	4.107	0.857 ^{b)}	0.015	0.010	1.45×10^{-6}	15.351
^6Li	1	3.937	0.822 ^{b)}	7.42	0.009	6.31×10^{-4}	14.716
^7Li	3/2	10.396	3.256 ^{b)}	92.58	0.294	0.27	38.862
^{10}B	3	2.875	1.801 ^{b)}	19.6	0.020	3.90×10^{-3}	10.747
^{11}B	3/2	8.584	2.688 ^{b)}	80.4	0.165	0.13	32.084
^{13}C	1/2	6.728	0.702	1.10	0.016	1.76×10^{-4}	25.144
^{14}N	1	1.934	0.404 ^{b)}	99.634	0.001	1.01×10^{-3}	7.224
^{15}N	1/2 ^{a)}	-2.712	0.283	0.366	0.001	3.85×10^{-6}	10.133
^{17}O	5/2 ^{a)}	-3.628	1.893 ^{b)}	0.038	0.029	1.08×10^{-5}	13.557
^{19}F	1/2	25.181	2.627	100.0	0.833	0.833	94.077
^{29}Si	1/2 ^{a)}	-5.319	0.555	4.67	0.008	3.69×10^{-4}	19.865
^{31}P	1/2	10.841	1.132	100.0	0.066	0.066	40.481
^{33}S	3/2	2.053	0.643 ^{b)}	0.76	0.003	1.72×10^{-5}	7.670
^{77}Se	1/2	5.101	0.532	7.6	0.007	5.25×10^{-4}	19.067

a) $\gamma < 0$ なら、磁気モーメントと核スピンは反対方向を向く。

b) これらの核は、電気四極子モーメントを有する。

電気四極子モーメントを持つ核およびこれに結合した核はシグナルが幅広になりやすい
「これならわかる NMR」のp14-15にもっと大きな表あり

中性子数・陽子数が共に偶数の核は
核スピンが0になるので

NMR現象を示さない

(例) ^{12}C は中性子6個、陽子6個なので
NMR不活性な核である

例題：次のうちNMR不活性な
核はどれか判定せよ

^3H , ^4He , ^9Be , ^{10}B , ^{16}O , ^{31}P , ^{32}S

核磁気回転比と共鳴周波数

ゼーマンエネルギー ΔE と
外部磁場および核磁気回転比との関係



Zeemanエネルギー ΔE (分裂幅)は



→外部磁場が大きくなると分裂幅が大きくなる



電磁波のエネルギー $\Delta E = h\nu$ とすると

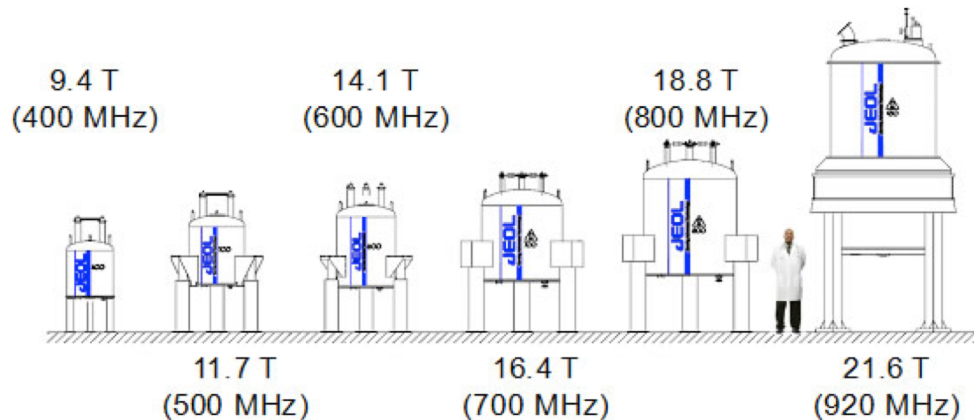


振動数 ν の電磁波を当てると
Zeeman準位間で遷移が起こる(=共鳴)

例：プロトンの共鳴周波数が100 MHzのとき、
 ^{19}F の共鳴周波数はいくらになるか？

$$100.000 \times \frac{25.181}{26.752} = 94.1 \text{ MHz}$$

超電導磁石の磁場強度とサイズの関係



一般的に装置の性能はプロトン核の
共鳴周波数で表現することになっている

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110907-2/>

例題：プロトンの共鳴周波数が400 MHzのとき、
 ^{29}Si の共鳴周波数はいくらになるか？

超伝導磁石：外部磁場と分解能

外部磁場が大きくなると
シグナルがより詳細に解析可能

==
==

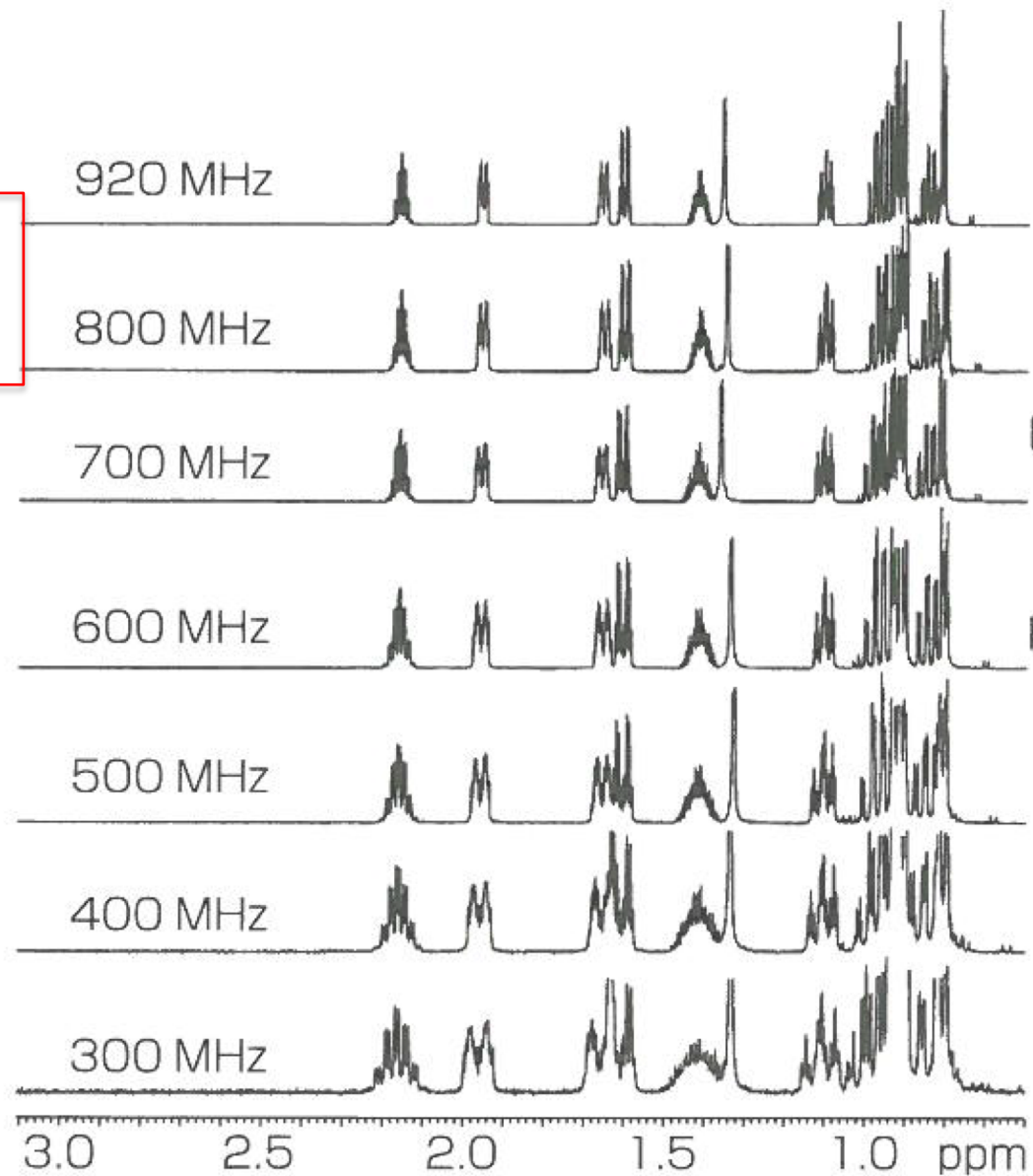


図 5.10 メントールのプロトン NMR スペクトル
横軸は化学シフトスケール.

化学シフト：共鳴周波数のわずかな違い

プロトン核の感じる磁場強度は
核が置かれた環境で大きく変わる

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0$$

B_{eff} ：有効磁場強度
 B_0 ：外部磁場
 σB_0 ：誘起磁場

＝周囲に磁場の原因となる他の核があると
共鳴周波数が少し変わる

＝
→

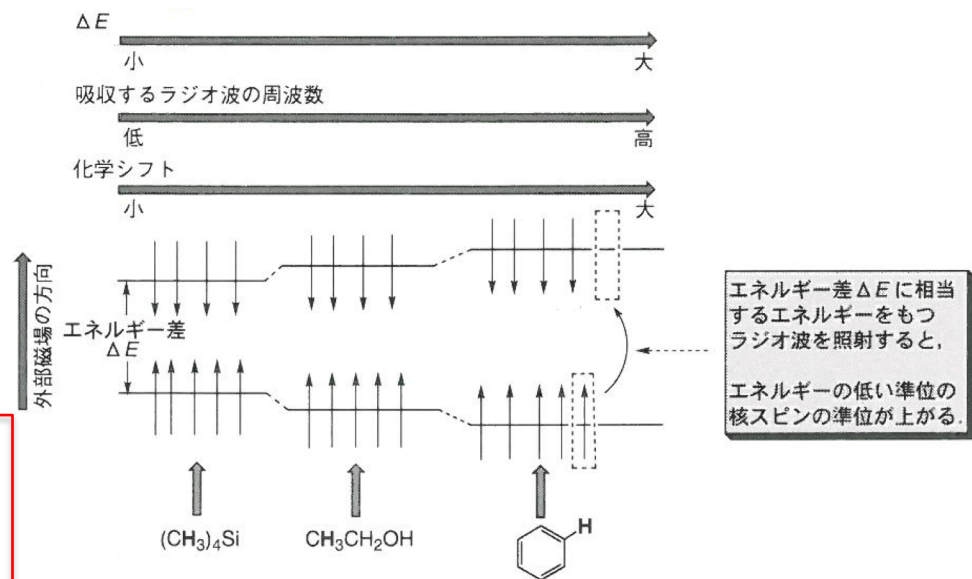


図 1-5 化学シフトと ΔE の大小関係

化学シフトの大きさ

一般に化学シフト δ は数 Hz ~ 数百 Hz であり
共鳴周波数の数百 MHz に比べて非常に小さい

→

(ppm: parts per million = 100 万分の一)

共鳴周波数の大きな方が数字が大きくなる

※

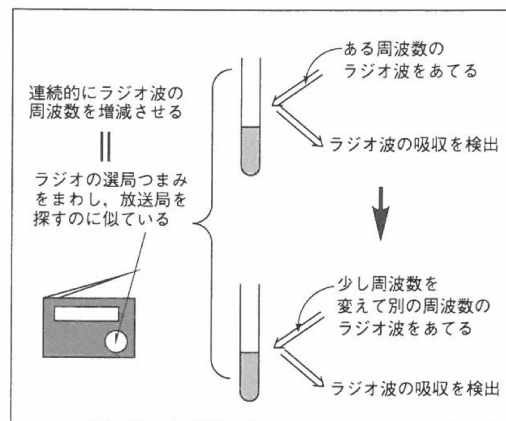
化学シフト表示には通常 δ (デルタ) が用いられるが
1960 年代以前の文献では τ (タウ) スケールも使われた
 $\tau = 10 - \delta$
古い文献を読む際には注意が必要である

連続波(CW)NMRとパルスフーリエ変換NMR

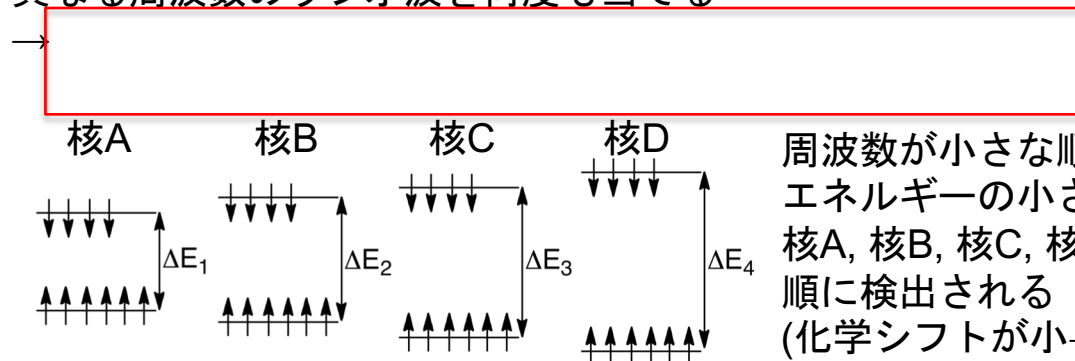
溶液中には共鳴周波数の異なる多種類の核があり、それぞれの吸収を観測する必要がある

連続波(CW)NMR :

永久磁石(固定磁場)を使う最も古典的な方法



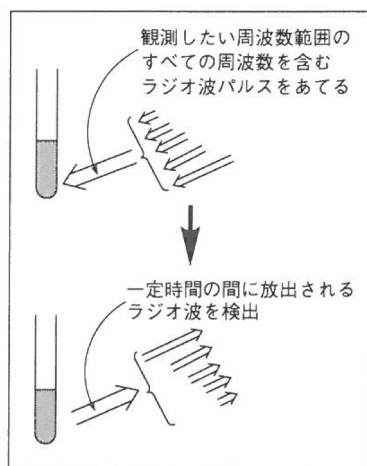
ある固定磁場中に置かれたサンプルに対して異なる周波数のラジオ波を何度も当てる



周波数が小さな順に見るとエネルギーの小さな核A, 核B, 核C, 核Dの順に検出される(化学シフトが小→大の順)

パルスフーリエ変換NMR :

あらゆる周波数成分を含んだラジオ波「パルス」をサンプルに当てる



使用するパルスの周波数帯がラジオに使用されるものと近くこれをフーリエ変換してスペクトルを得る

一度にたくさんの周波数成分を解析可能

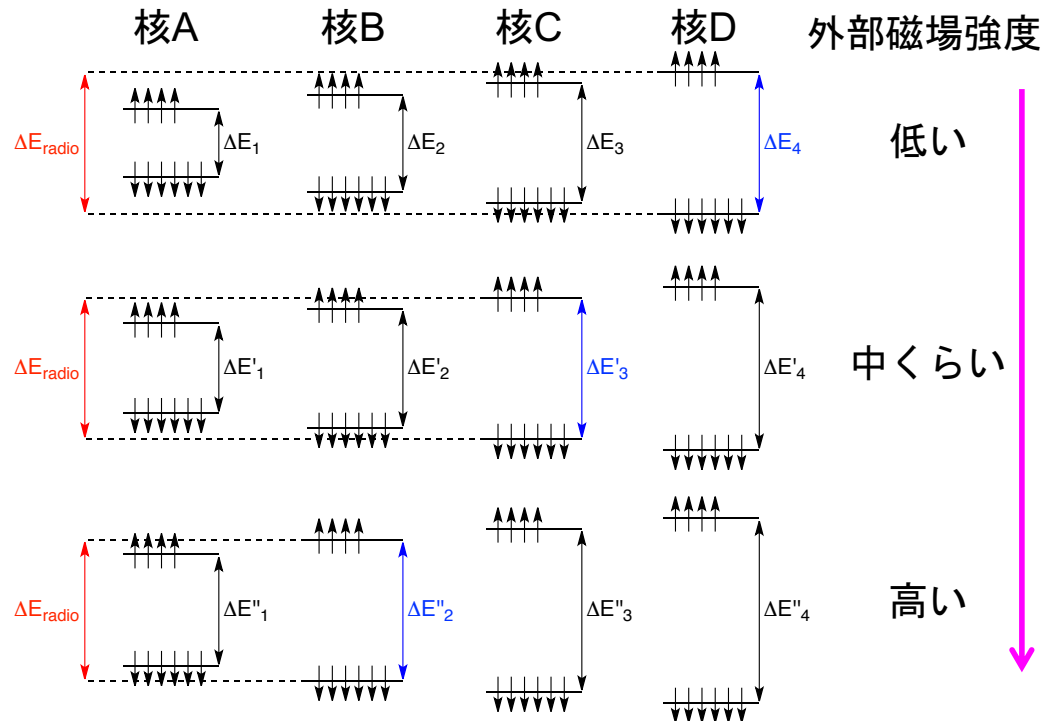


パルス：一定の幅を持った矩形波技術の発展に伴い正確なパルスを発生させられるようになった



連続波NMRの一種：磁場掃引法→高磁場低磁場の理解のために

電磁石(磁場強度を変化できる)と、固定周波数のラジオ波を使う方法(磁場掃引型)



固定された周波数 ΔE_{radio} のラジオ波を当て続けながら電磁石に流れる電流を変えて外部磁場強度を変化させていく→全体的にゼーマン分裂幅が大きくなっていき、 ΔE_{radio} に一致した分裂幅を持つ核(青いところ)の吸収が観測される

磁場の低い方から高い方へ見るとエネルギーの大きな核D, 核C, 核B, 核Aの順に検出される(化学シフトが大→小の順)

→化学シフト大=
化学シフト小=

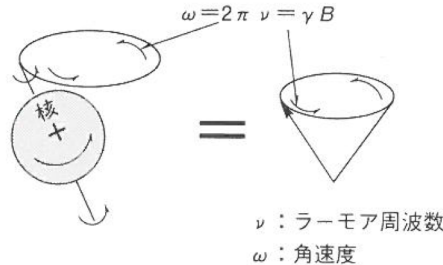
Larmor歳差運動と磁化ベクトル

共鳴周波数の意味：

磁場中で核の持つ磁気モーメントは
倒れかけのコマのように回転しており
(=Larmor歳差運動)

その回転の周波数が

$\nu = \gamma B / 2\pi$ を満たす周波数のラジオ波が
NMR現象を起こす



実験室座標系と回転座標系

実験室座標系

外部磁場をZ軸

ラジオ波検出コイル方向をY軸

回転座標系

外部磁場をZ軸

観測者はxy平面上を回転[角速度 ω (rad/s)]

=上下方向の変化のみ考えれば良い

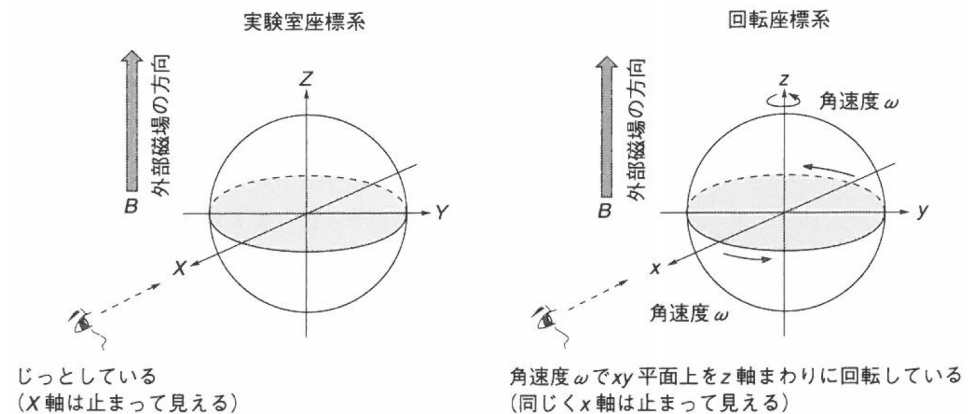


図 4-1 実験室座標系と回転座標系



図 2.7 静止座標系と回転座標系

NMRベクトルモデルと90° パルス

サンプルに含まれる全ての核スピンの
磁気モーメントを全て足し合わせると
(=原点からのベクトル和をとると)
外部磁場と同じ向きのベクトルが残る
=

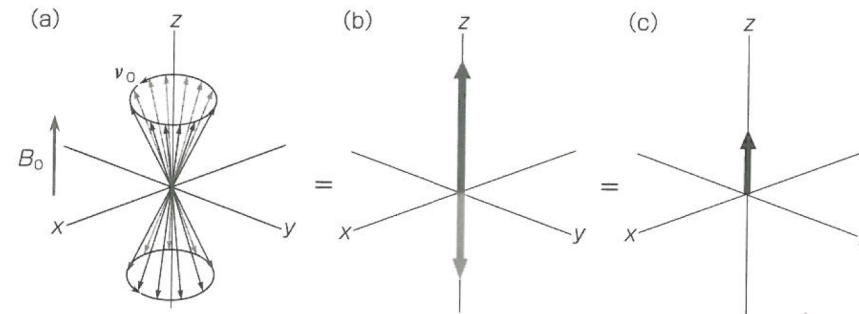


図 2.4 個々のスピンのベクトル和としての磁化ベクトル

NMRの現象を考えるには
磁化ベクトルの動きを考えれば良い

通常の単純な測定はY軸方向に
磁化ベクトルを倒すパルスを用いて
磁化ベクトルのY軸方向成分を検出する

ベクトルモデル

NMRにおける核スピンの挙動を
回転座標系と磁化ベクトルで考えるやり方

核スピンの対して照射するパルスは
磁化ベクトルの動きによって名前が付く
(回転軸と角度を記載)

※90° xパルスは全ての基本

()

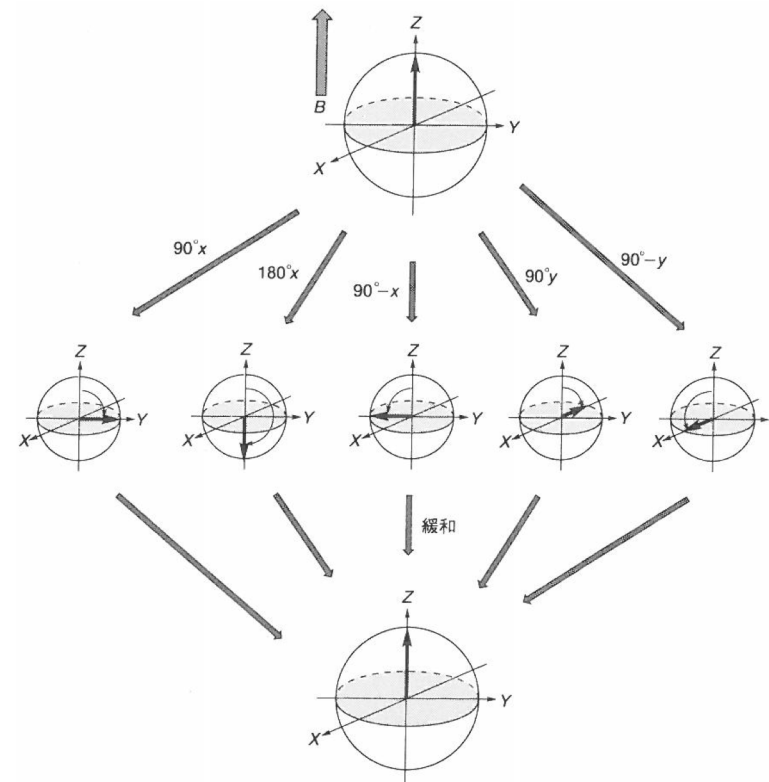


図 4-4 いろいろなパルス照射後の磁化ベクトルの位置

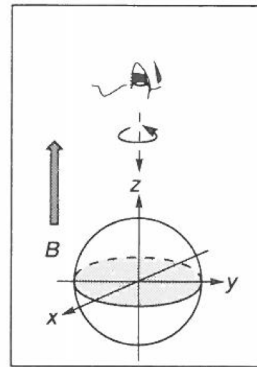
緩和

90° xパルス当てたあとに
磁化ベクトルはY軸方向を向く

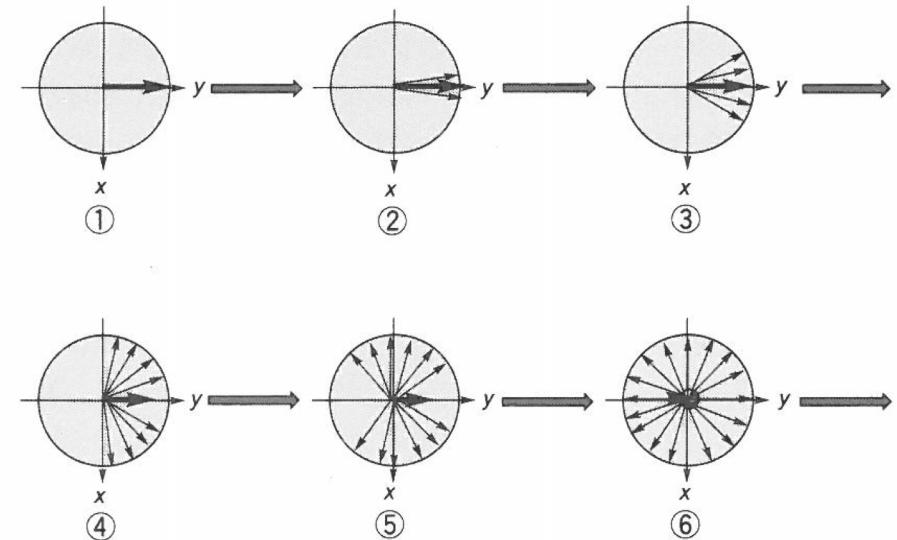
磁化ベクトルのY軸成分が
熱平衡に向かって
小さくなる過程①～⑥を



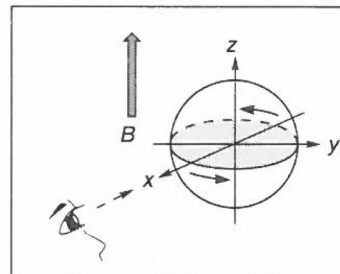
まずz軸から眺めると



回転座標系で考える



引き続きx軸から眺めると



磁化ベクトルのZ軸成分が
熱平衡に向かって
大きくなる過程⑦～⑪を

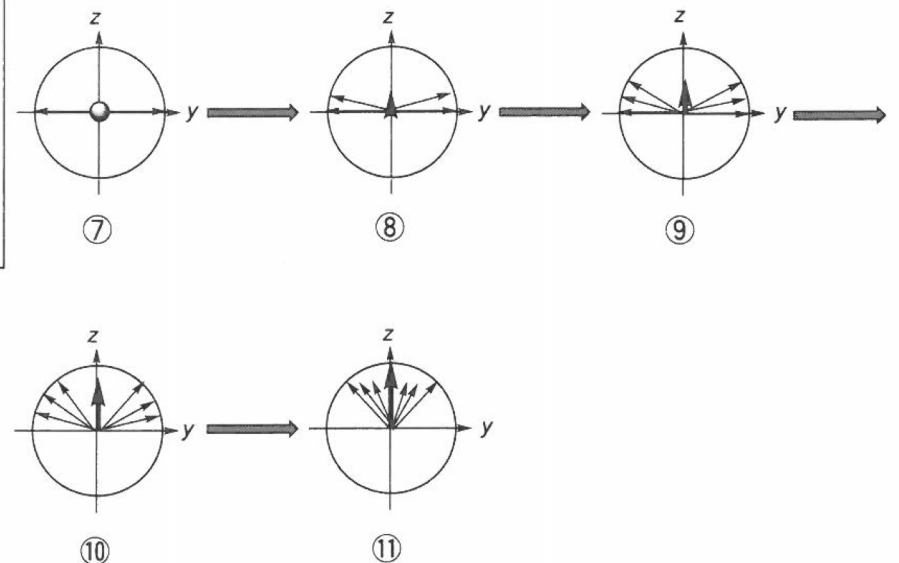
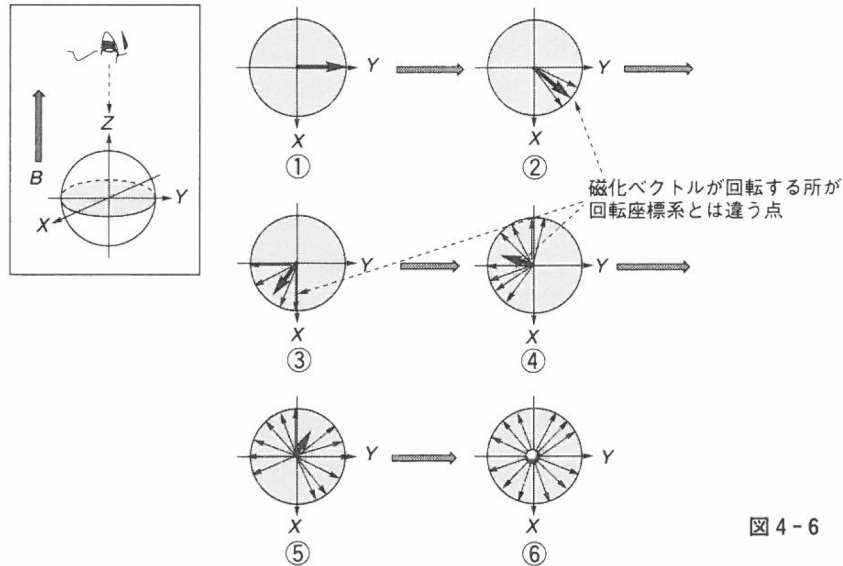


図4-5 回転座標系で眺めたときの緩和のようす

自由誘導減衰(FID)とフーリエ変換

実験室座標系ではY軸方向の磁化ベクトルが

実験室座標系から見直してみると



上記緩和過程をy軸方向のみに限定すると振動しながらその強度を小さくしていくことがわかる

=
→
=

sin関数の重ね合わせは波を分離することで周波数の異なるいくつかの波に分割可能
=

図 4-6 実験室座標系で眺めたときの緩和のようす

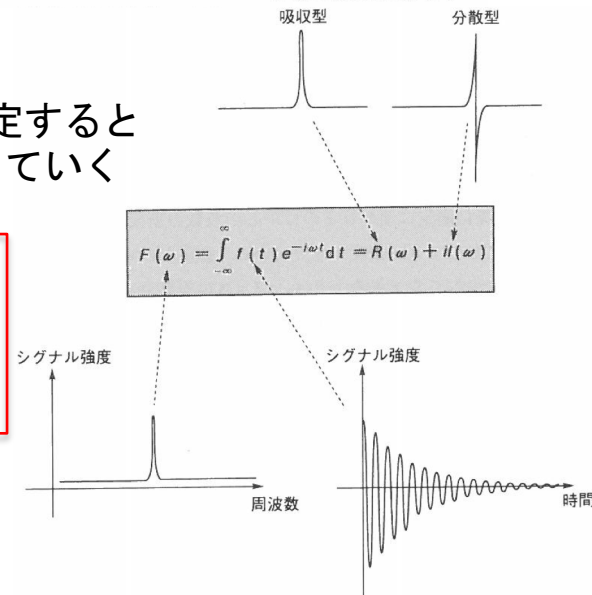
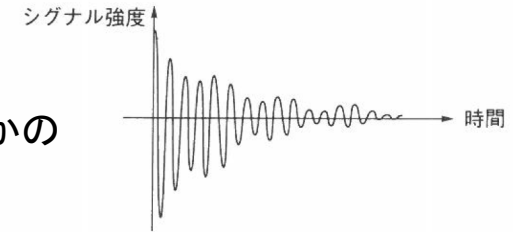
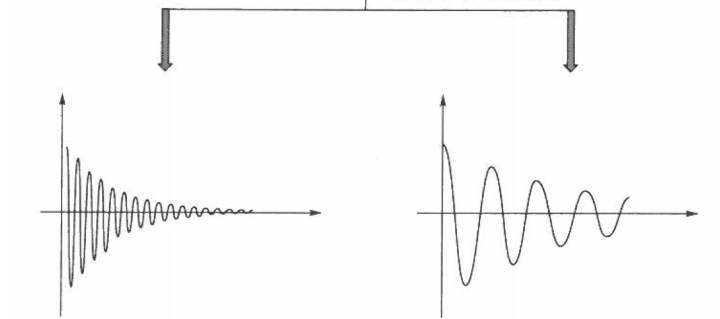


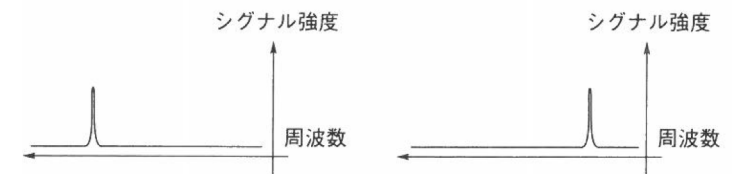
図 3-3 フーリエ変換による FID とシグナルの変換の相互関係



分解して考えると



フーリエ変換すると



観測するスペクトルは

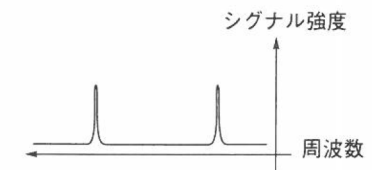


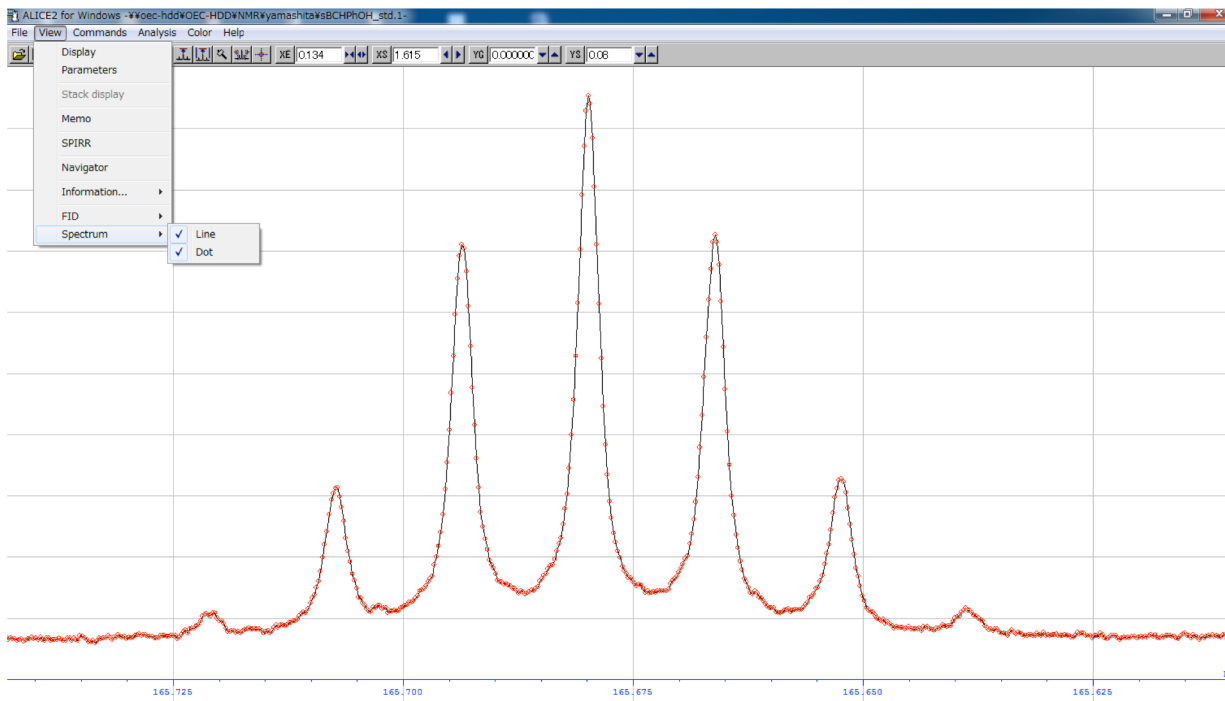
図 3-4 複数のシグナルを含む FID のフーリエ変換の考え方

デジタル分解能

デジタル信号で処理される＝

→

※通常の分光計ではpoint数として表現される
＝Bruker TopSpinではTDがそのパラメータ(右赤枠参照)



点の間隔が狭い＝ピークの分裂を細かく表現可能
※十分に分離していないスペクトルが得られたら
TDを増やして再測定すると分解能が向上

デジタル分解能(DR)＝

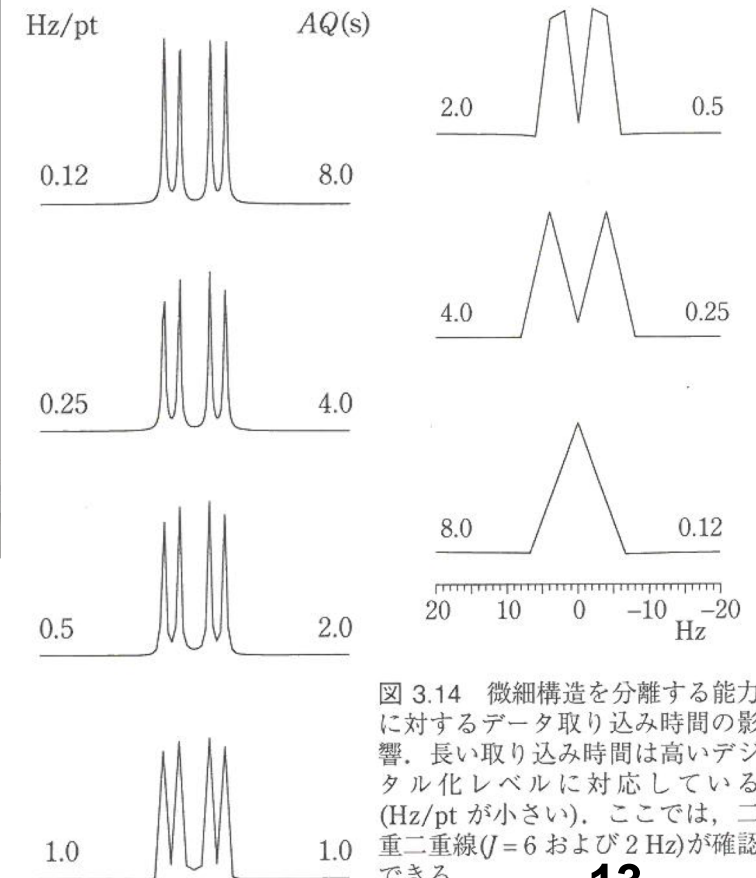
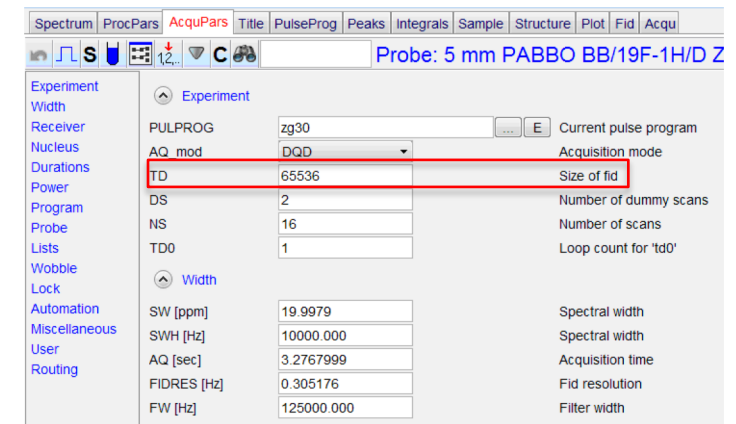
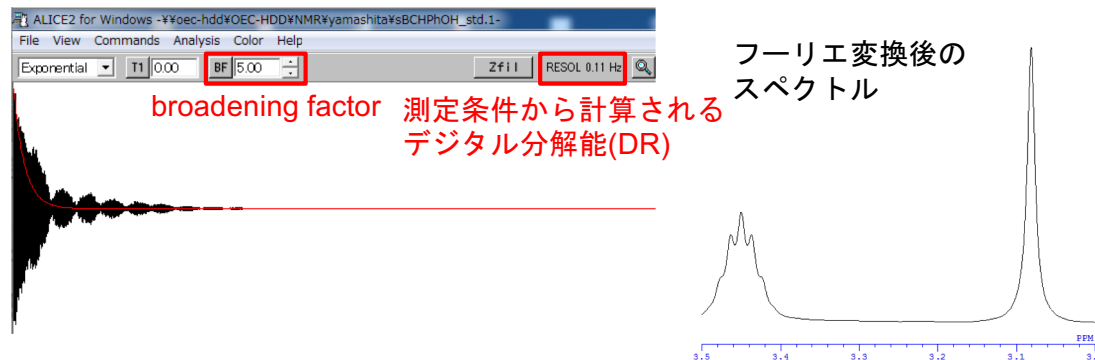


図 3.14 微細構造を分離する能力に対するデータ取り込み時間の影響。長い取り込み時間は高いデジタル化レベルに対応している(Hz/pt が小さい)。ここでは、二重二重線($J = 6$ および 2 Hz)が確認できる。

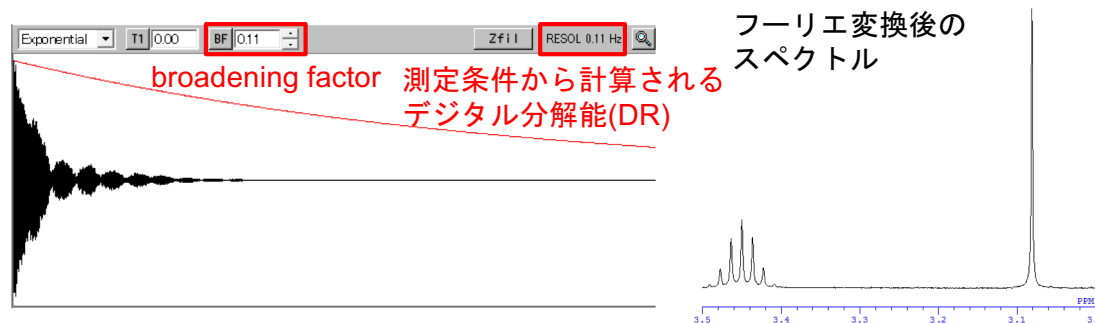
ウィンドウ関数：分解能とS/N(signal to noise)比

通常はFIDに対してある特定のexponential関数をかけてフーリエ変換を行う
この際の係数をbroadening factor (BF)と呼び、S/N比および分解能に直接影響する
Bruker TopSpinではLB (line broadening)で示される

JEOL Aliceの画面

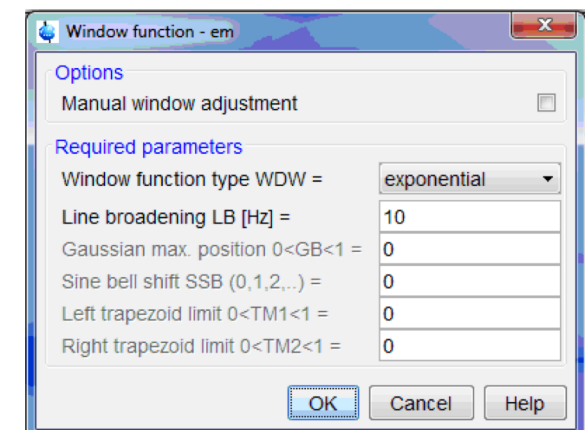
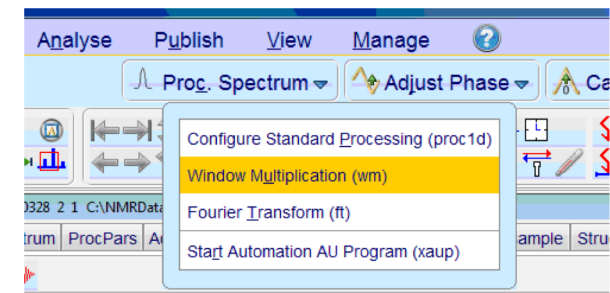


BF大→
BF小→



BFはDRより小さくないと詳細なスペクトルが得られない
感度の低い多核NMRではBFを大きくしてS/N比をかせぐ必要あり

Bruker TopSpinの画面



積算とS/N比

パルスFT-NMR法では測定を
何度も繰り返して
データを重ね書きすることで
より良いデータが得られる
(S/N比の高いデータ)

一般にS/N比は積算回数の
平方根に比例する

= 積算回数を4倍にすると

= 積算回数を16倍にしても

= S/N比を稼ぐためには

= 化合物がたくさんあるなら

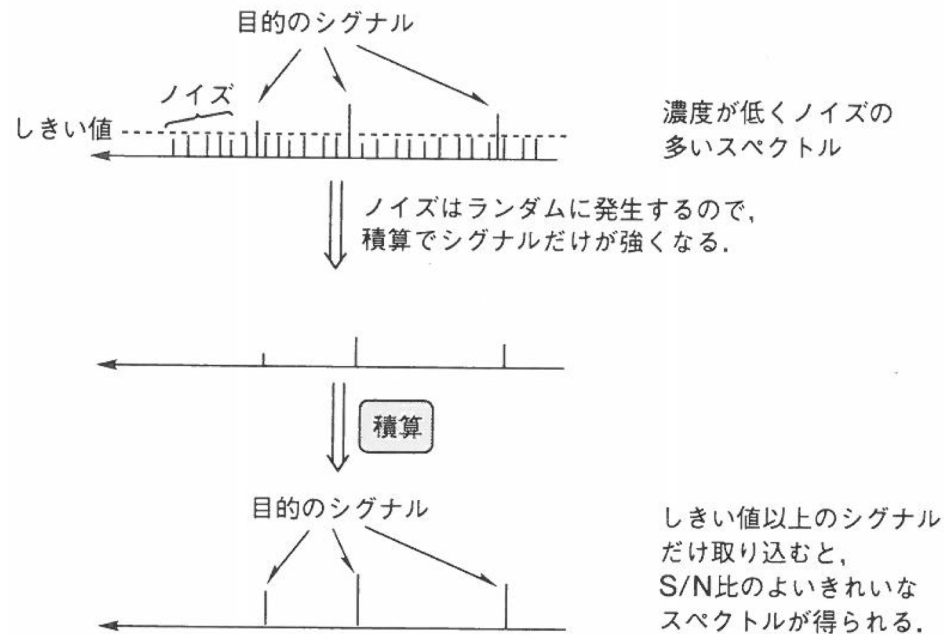
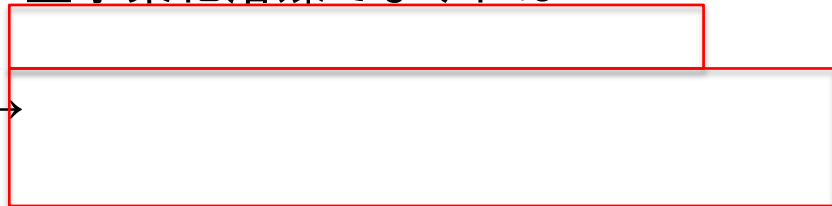


図 3-6 積算の効果

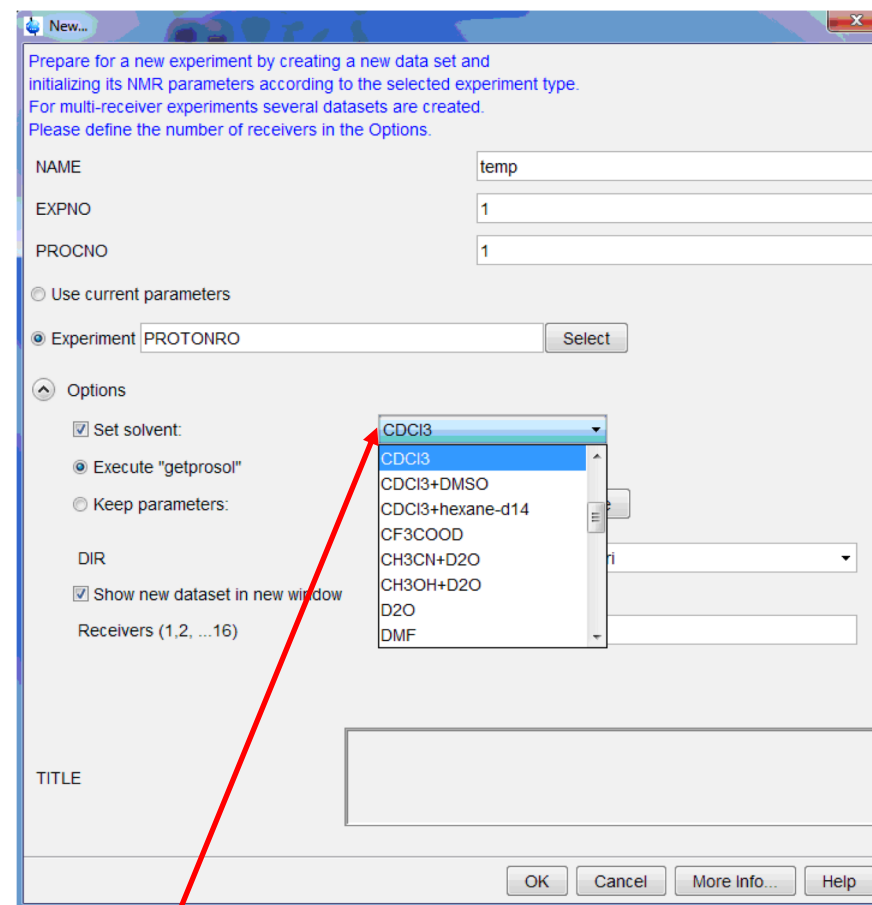
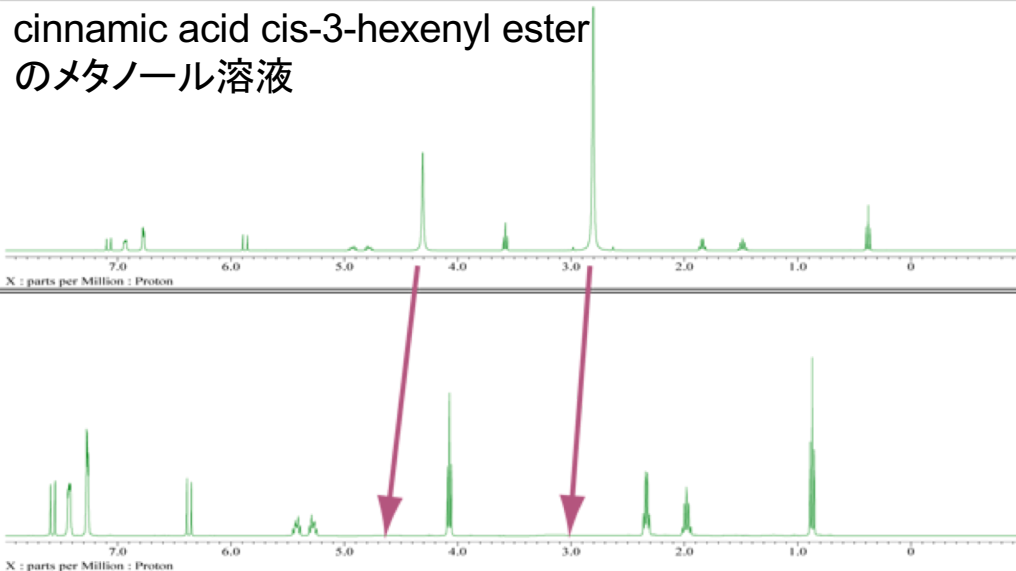
重水素化溶媒とロック

^1H 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



最近では軽溶媒を用いたまま高分解能 ^1H NMRスペクトルを得るためのno-D NMRという手法も使われる



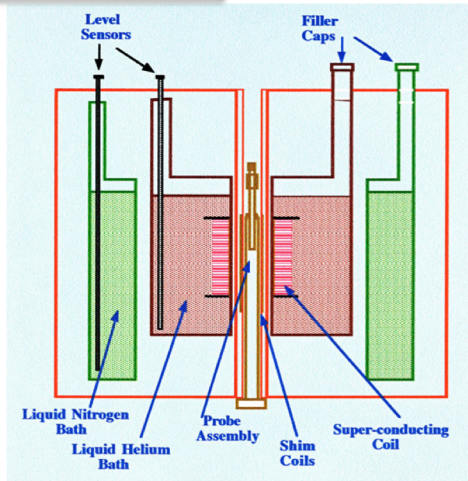
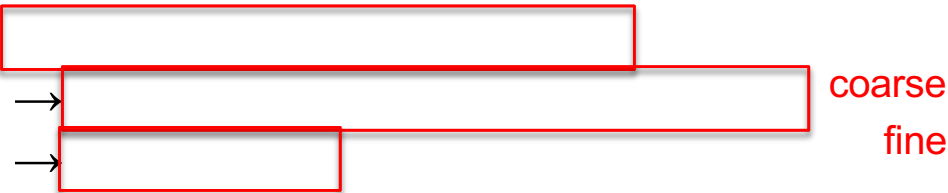
ここで溶媒の
種類を選ぶ

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

Org. Lett., 2004, 6, 953–956.

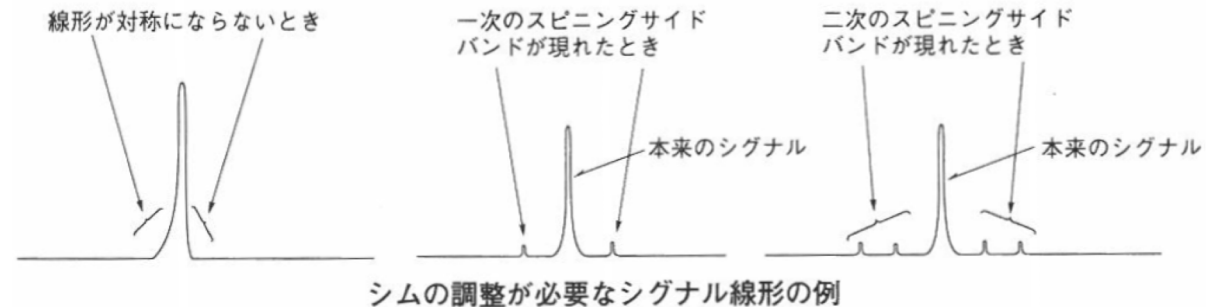
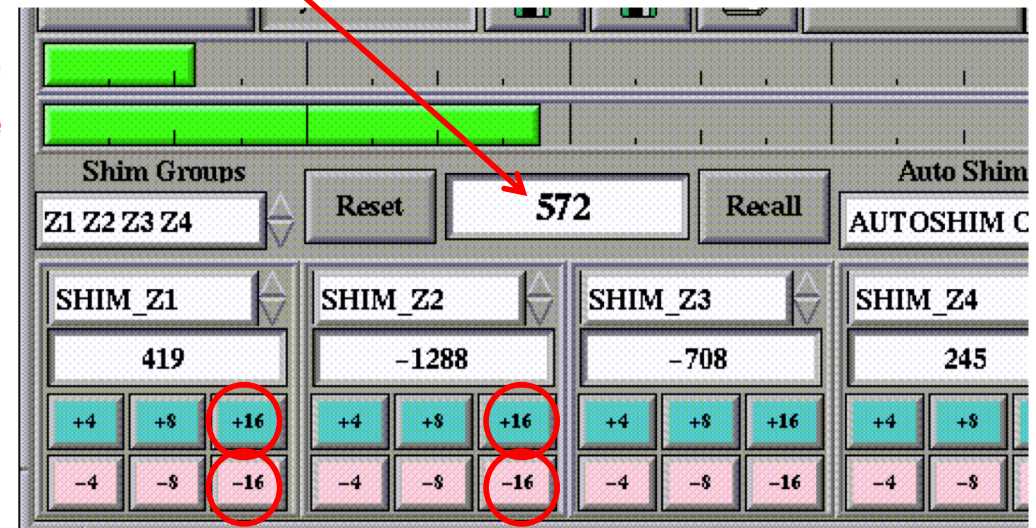
シム調整と分解能・グラジエントシム

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



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

得られた静磁場を解析して

均一な磁場を作るためのシム値を計算する手法