

^1H 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
^1H	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ (HMDS)	0	有機溶媒用, 沸点113℃
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}^+$ (DSS)	0	水溶液用
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CD}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}^+$ (TSP)	0	〃
	ジオキサン	3.7	〃
	アセトニトリル	2.0	〃
^{13}C	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	CDCl_3	76.9	溶媒として使用
	CD_3OD	49.3	〃
^{19}F	CFCl_3	0	沸点23℃
	C_6F_6	-162.9	
	$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$	-63.9	
^{31}P	H_3PO_4	0	85% 水中
	P_4O_6	113	
$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	CH_3NO_2	0	沸点101℃
	NO_3^-	0	

重水素化溶媒の残留プロトンを ^1H の基準
(例: CDCl_3 中の CHCl_3 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とウェブサイト(必読)

Organometallics 2010, 29, 2176-2179.
<http://www.nmrs.io/>

表 3.6 ^1H NMR スペクトル測定用の溶媒

溶媒	^1H NMR 化学シフト δ	$\text{H}_2\text{O}/$ HDO δ	融点* ($^{\circ}\text{C}$)	沸点* ($^{\circ}\text{C}$)
四塩化炭素(CCl_4)	—	—	-23	77
二硫化炭素(CS_2)	—	—	-112 T	46
ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン(C_6Cl_8)	—	—	-21	215 H
ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)	—	—	-160 T	-30
$[\text{D}_1]$ クロロホルム(CDCl_3)	7.24	1.5	-64	61
$[\text{D}_4]$ メタノール(CD_3OD)	3.35	4.9	-98 T	64
	4.78			
$[\text{D}_6]$ アセトン($\text{CD}_3\text{COCOD}_3$)	2.04	2.8	-95 T	56
$[\text{D}_6]$ ベンゼン(C_6D_6)	7.27	0.4	6	80
$[\text{D}_{12}]$ シクロヘキササン(C_6D_{12})	1.42		7	81
$[\text{D}_8]$ トルエン($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$)	2.30	0.4	-95 T	111
	7.19			
$[\text{D}_5]$ ニトロベンゼン($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$)	7.50		6	211 H
	7.67			
	8.11			
$[\text{D}_2]$ ジクロロメタン(CD_2Cl_2)	5.32	1.5	-97 T	40
$[\text{D}_1]$ プロモホルム(CDBr_3)	6.83		8	150 H
$[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-テトラクロロエタン ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)	6.00		-44	146 H
$[\text{D}_3]$ アセトニトリル(CD_3CN)	1.93	2.1	-45	82
$[\text{D}_{10}]$ ジエチルエーテル($\text{C}_4\text{D}_{10}\text{O}$)	1.07		-116 T	35
	3.34			
$[\text{D}_8]$ THF($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)	1.73	2.4	-108 T	66
	3.58			
$[\text{D}_8]$ ジオキサン($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_2$)	3.58		12	102
$[\text{D}_6]$ DMSO(CD_3SOCD_3)	2.49	3.3	19	189 H
$[\text{D}_5]$ ピリジン($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)	7.19	5.0	-42	115
	7.55			
	8.71			
$[\text{D}_2]$ 水(D_2O)	4.65	4.8	0	100
$[\text{D}_4]$ 酢酸(CD_3COOD)	2.03	11.6	17	118
	11.53			
$[\text{D}_1]$ トリフルオロ酢酸(CF_3COOD)	11.5		-15	72
$[\text{D}_{18}]$ ヘキサメチルリン酸トリアミ ド[HMPT($[(\text{CD}_3)_3\text{N}]_3\text{PO}$)]	2.53		7	233 H,C

*: 重水素化されていない化合物での値.

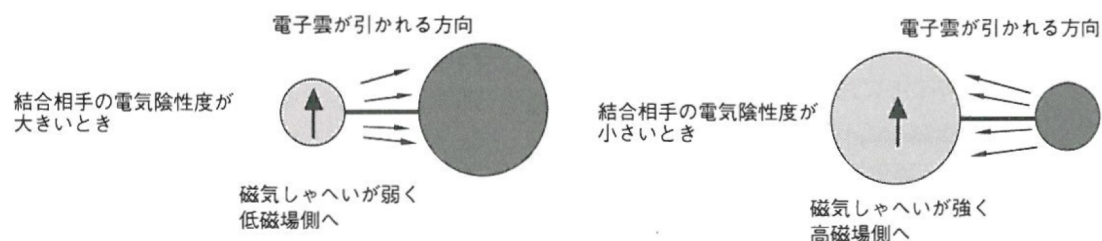
T: 低温測定に適している.

H: 高温測定に適している.

C: 発がん性.

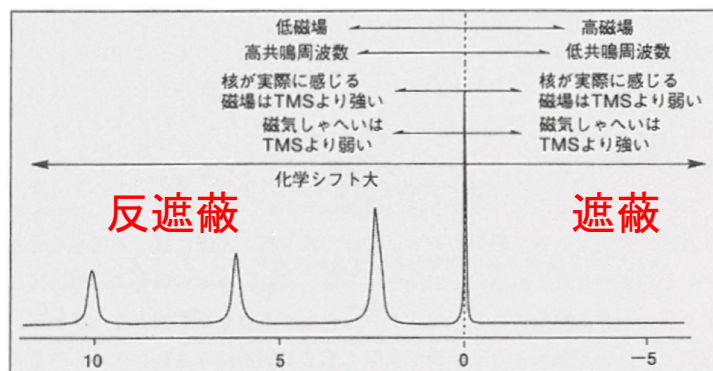
化学シフトを決める要因：磁気遮蔽

化学シフトは核スピンの周りの
磁場環境を反映＝電子的環境を反映



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

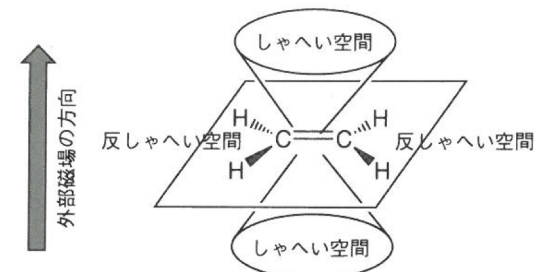


図2-6 エチレン(二重結合)の異方性効果

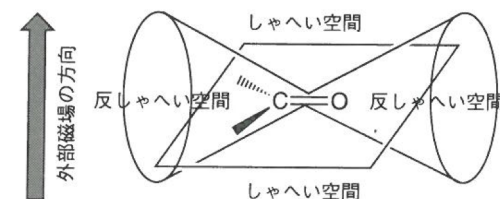


図2-7 カルボニル基の異方性効果

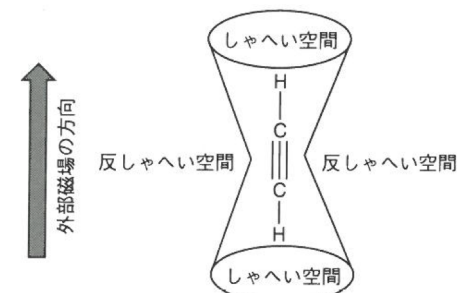


図2-8 アセチレン(三重結合)の異方性効果

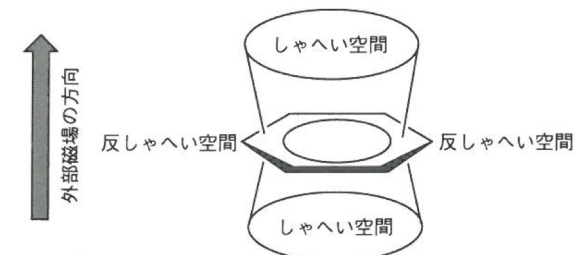
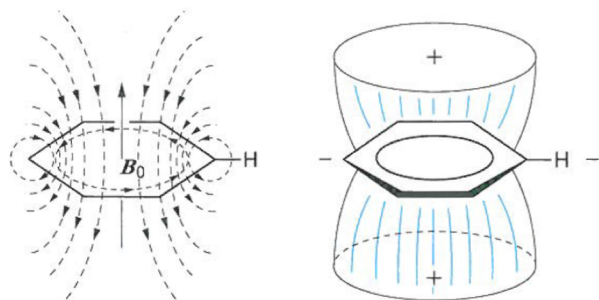


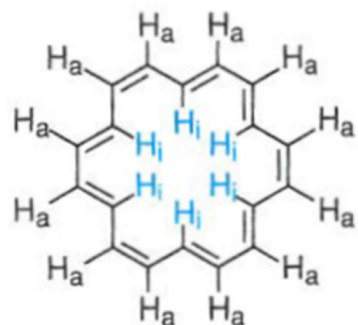
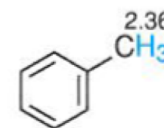
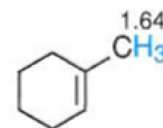
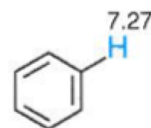
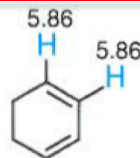
図2-9 ベンゼン(芳香族)の異方性効果

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



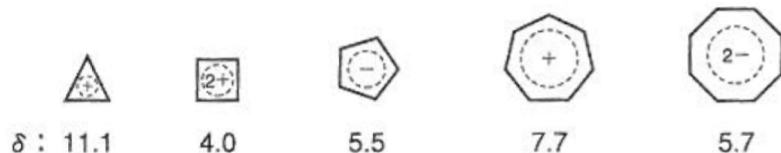
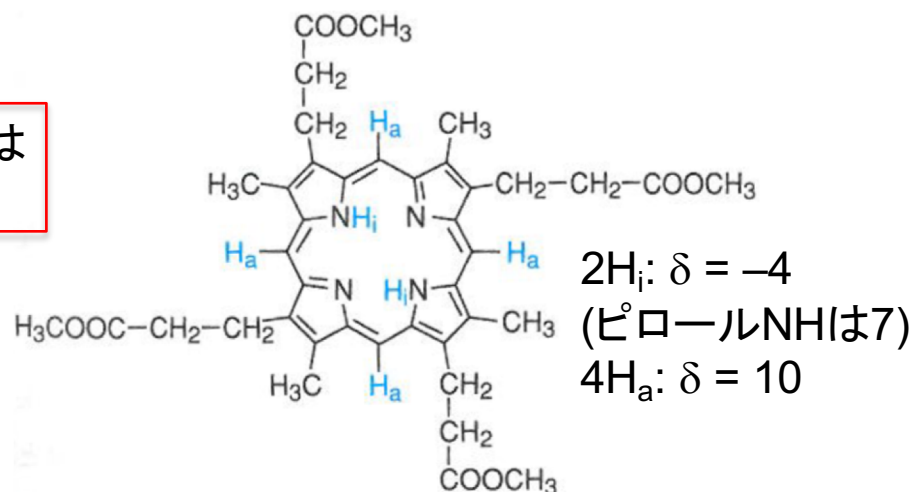
芳香族平面内にあるプロトンは



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

電子密度高→
電子密度低→

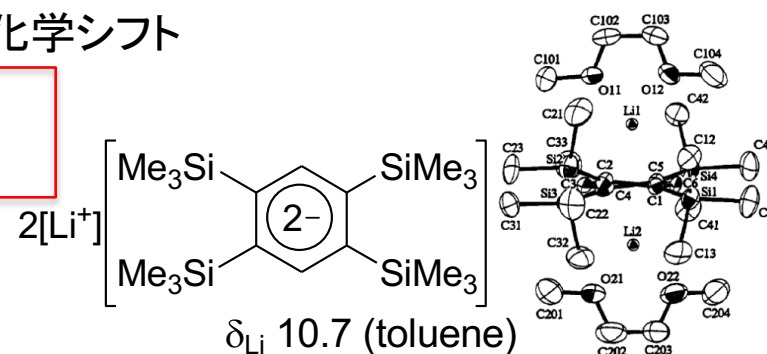
おまけ:⁷Li NMR化学シフト

芳香族→
反芳香族→



$\delta_{Li} -8.6$ (Et_2O)

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_{eff} ：有効磁場強度

B_0 ：外部磁場

σ ：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 σ 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

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

σ_{dia} ：遮蔽定数の



σ_{para} ：遮蔽定数の



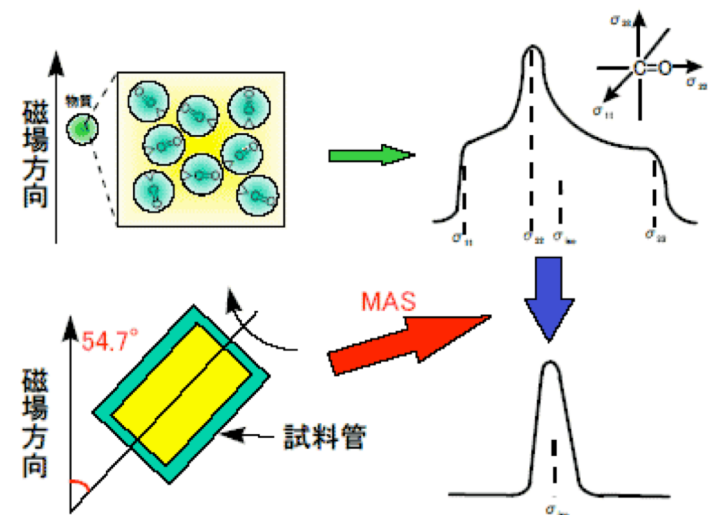
σ' ：遮蔽定数のその他の項

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

^1H 以外の核では常磁性項が支配的
＝



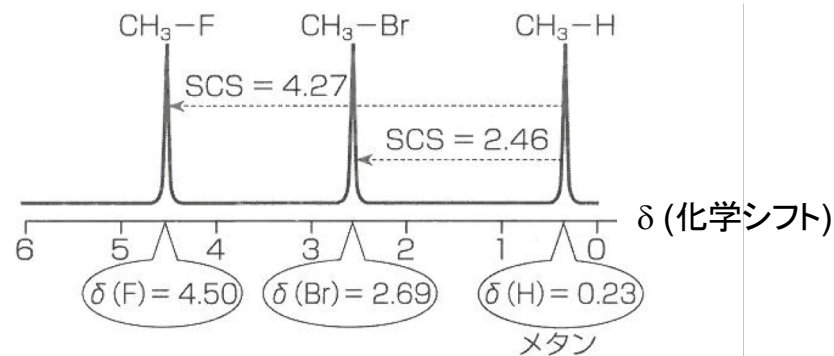
^1H NMR化学シフトの加成性

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 CH_2Br_2 の化学シフト

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

クロト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_3X	$\text{C}^2\text{H}_3\text{C}^1\text{H}_2\text{X}$		$\text{C}^3\text{H}_3\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^1\text{H}_2\text{X}$		
	H(C^1H_3)	H(C^2H_3)	H(C^1H_2)	H(C^3H_3)	H(C^2H_2)	H(C^1H_2)
-H	(0.23)	(1.86)	(0.86)	(1.91)	(1.33)	(1.91)
-CH ₃	0.63	0.05	0.47	0.04	0.23	0.65
-C ₆ H ₅	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 ₃	1.78	0.26	1.42	0.05	0.22	1.31
-COCH ₃	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 ₂	2.01	1.02	1.88	0.02	0.10	1.70
-NO ₂	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 ₃	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

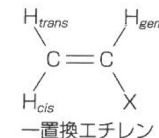


表 3.4 一置換ベンゼンのプロトン置換基化学シフト (SCS)*

X	o-SCS	m-SCS	p-SCS
-H	(7.27)	(7.27)	(7.27)
-CH ₃	-0.17	-0.09	-0.18
-CN	0.27	0.11	0.3
-COOH	0.8	0.14	0.2
-COOCH ₃	0.74	0.07	0.20
-COCH ₃	0.64	0.09	0.3
-CHO	0.56	0.22	0.29
-NH ₂	-0.75	-0.24	-0.63
-N(CH ₃) ₂	-0.60	-0.10	-0.62
-NO ₂	0.95	0.17	0.33
-OH	-0.50	-0.14	-0.4
-OCH ₃	-0.43	-0.09	-0.37
-OCOCH ₃	-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}C vs. ^1H

表 4.1 ^{13}C とプロトンの比較

項目	^{13}C	プロトン
天然存在比(%)	1.11	99.98
磁気回転比(γ)	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

^{13}C の化学シフト範囲は広い(～200 ppm程度)

表 4.2 代表的な炭化水素の δ_{C} 値と対応する δ_{H} 値

炭化水素	δ_{C} 値	δ_{H} 値
メタン	-2.3	0.23
エタン	6.5	0.86
プロパン	15.4(CH_3), 15.9(CH_2)	0.91(CH_3), 1.33(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

化学シフトの加性性: ^1H と同様に加性性あり

表 4.5 一置換ペンタンの ^{13}C 置換基化学シフト (SCS)*

X	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	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 ₃	9.3	9.4	-2.5	0.4	0.2
-NH ₂	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 ₃	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 ₂	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}C 置換基化学シフト (SCS)*

X	C ¹	C ²
-H	(123.3)	(123.3)
-CH ₃	10.6	-7.9
-C(CH ₃) ₃	25.3	-13.3
-CN	-15.1	14.2
-COOH	4.2	8.9
-COOC ₂ H ₅	6.3	7.0
-COCH ₃	15.0	5.8
-CHO	13.1	12.7
-N ⁺ (CH ₃) ₃	19.8	-10.6
-NO ₂	22.3	-0.9
-OCH ₃	29.4	-38.9
-OCOCH ₃	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

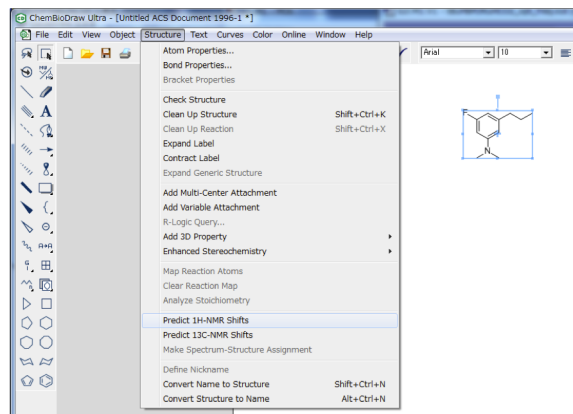
表 4.7 一置換ベンゼンの ^{13}C 置換基化学シフト (SCS)*

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 ₃	9.2	0.7	-0.1	-3.1
-C(CH ₃) ₃	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 ₃	2.0	1.2	-0.1	4.3
-COCH ₃	8.9	0.1	-0.1	4.4
-CHO	8.4	1.2	0.5	5.7
-NH ₂	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-N(CH ₃) ₂	22.5	-15.4	0.9	-11.5
-NO ₂	19.9	-4.9	0.9	6.1
-OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
-OCH ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-OCOCH ₃	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

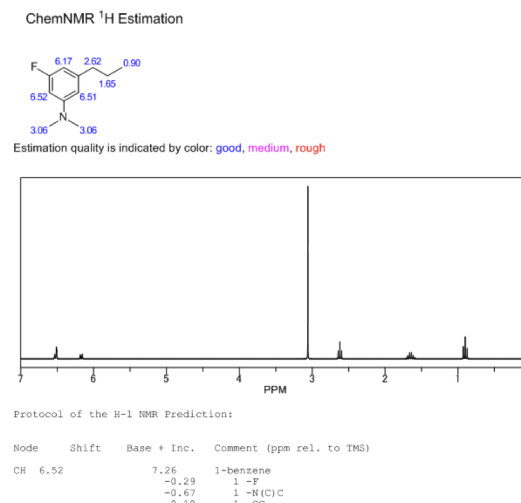
* カッコ内の値はベンゼン自身のもの

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	See spectrum		(2)	
Proton NMR Spectrum	See spectrum		(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

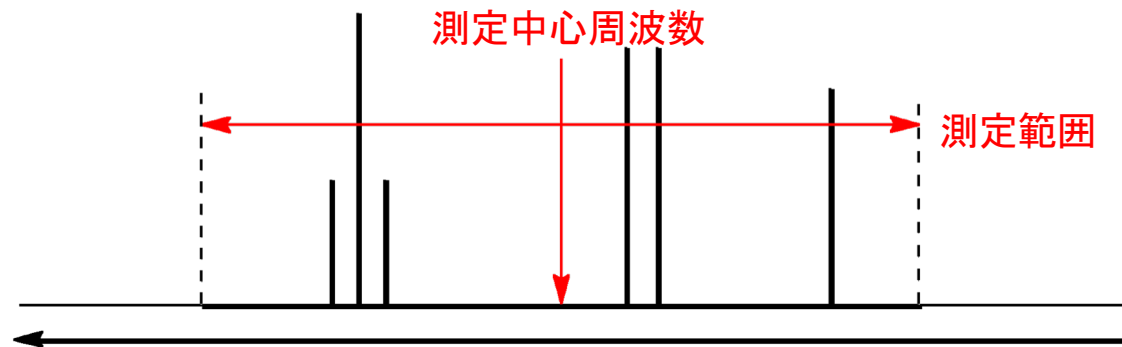
(2) 講談社「よくある質問 NMRの基本」

竹内敬人・加藤敏代 著

ISBN: 9784062803038



測定条件: スペクトル幅・中心周波数・データポイント数



Bruker TopSpinの条件設定ウィンドウ

例:

	Bruker	JEOL
データポイント数	TD	x_points
測定範囲	SW	x_sweep
観測核	NUC1	x_domain
測定中心化学シフト	O1P	x_offset

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Plot Fid Acqu

Probe: 5 mm PABBO BB/19F-1H/D

Experiment

Width

Receiver

Nucleus

Durations

Power

Program

Probe

Lists

Wobble

Lock

Automation

Miscellaneous

User

Routing

Experiment

PULPROG zg30

AQ_mod DQD

TD 65536

DS 2

NS 16

TD0 1

Width

SW [ppm] 19.9979

SWH [Hz] 10000.000

AQ [sec] 3.2767999

FIDRES [Hz] 0.305176

FW [Hz] 125000.000

Current pulse program

Acquisition mode

Size of fid

Number of dummy scans

Number of scans

Loop count for 'td0'

※金属錯体中のヒドリド配位子は
高磁場にシグナルを示す

()
→測定範囲の変更が必要

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Plot Fid Acqu

Probe: 5 mm PABBO BB/19F-1H/D Z-

Experiment

Width

Receiver

Nucleus

Power

Program

Probe

Nucleus 1

NUC1 1H

O1 [Hz] 3088.01

O1P [ppm] 6.175

SFO1 [MHz] 500.0530880

BF1 [MHz] 500.0500000

Observe nucleus

Transmitter frequency offset

Transmitter frequency offset

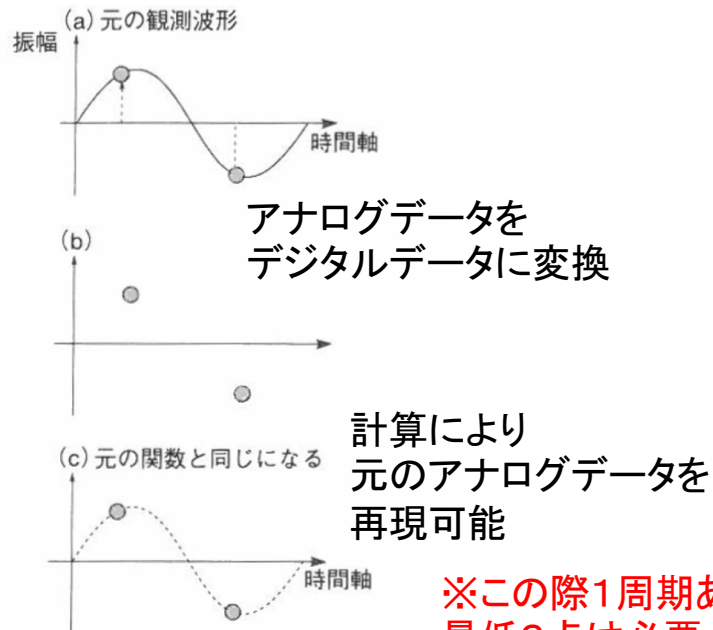
Transmitter frequency

Basic transmitter frequency

シグナルの折り返し現象：測定範囲

観測波形のデジタル化

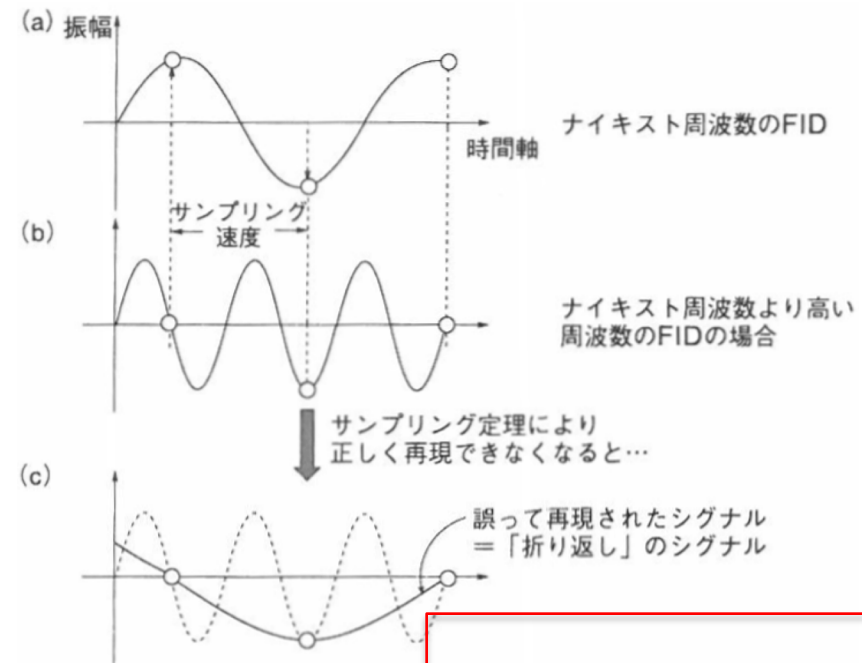
サンプリング数が足りないと...



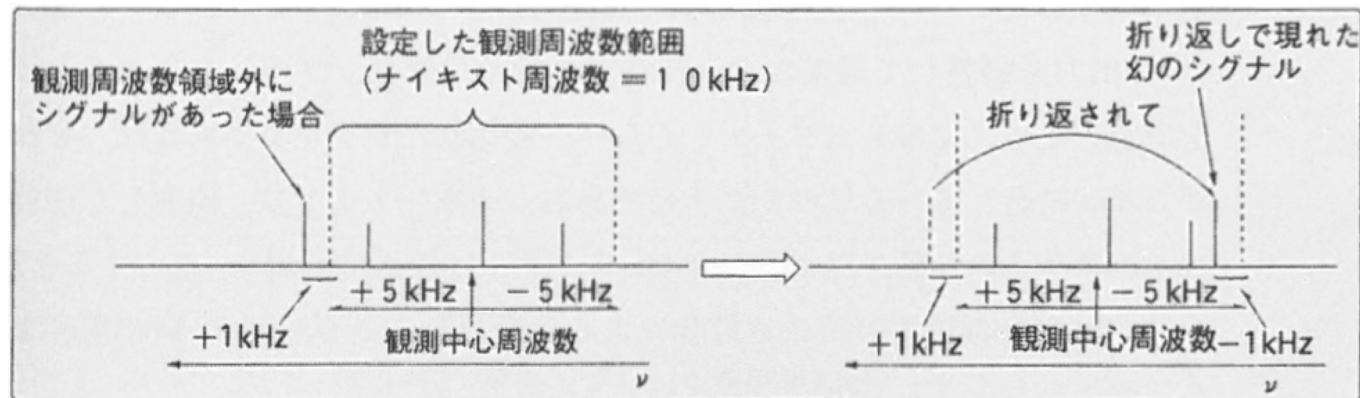
※この際1周期あたり
最低2点は必要
＝サンプリング定理

図 3-12 サンプリング定理の利用

- (a) の観測波形の 1 周期の間の 2 点だけを読み取り、
(b) の 2 点を通るような sin 関数を考えると、
(c) のような元の観測波形と同じものが現れる。



具体的なイメージ



※測定範囲を変えて測定すれば
折り返しを確認できる

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

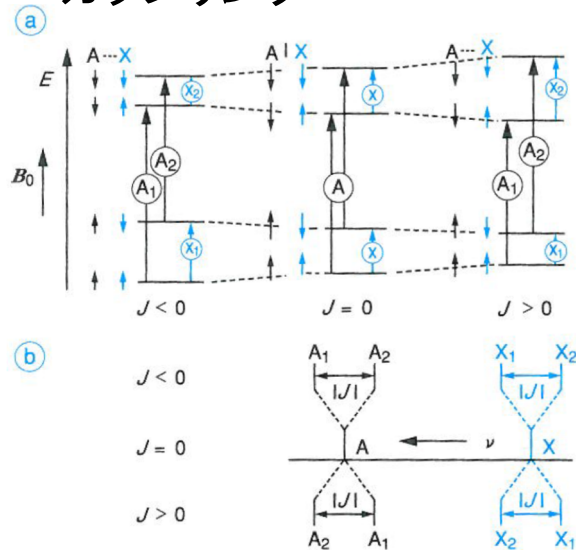
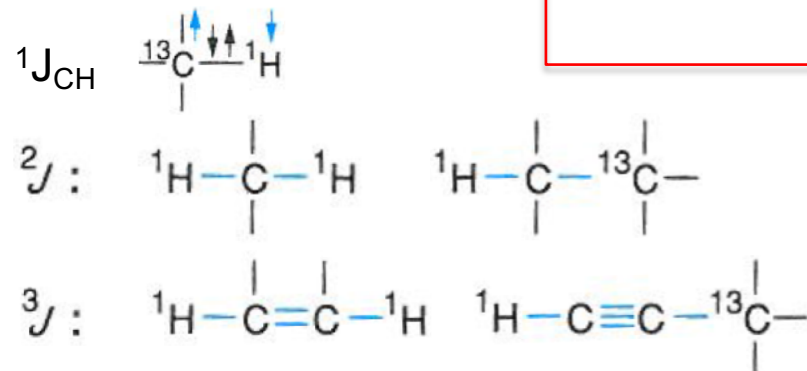


図 3.3 (a) 2 スピン系 ($m = \pm 1/2$) のとりうるスピンの組合せとエネルギー準位および $J \neq 0$ のときの NMR 遷移

↑ : A の共鳴, ↑ : X の共鳴.

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

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



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 → $J < 0$

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 $A_nB_mB_x$ 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

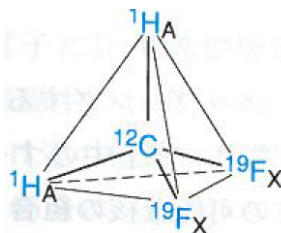
→化学的に等価な

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

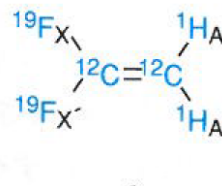
→化学的に等価な

$^{19}F_X$ 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

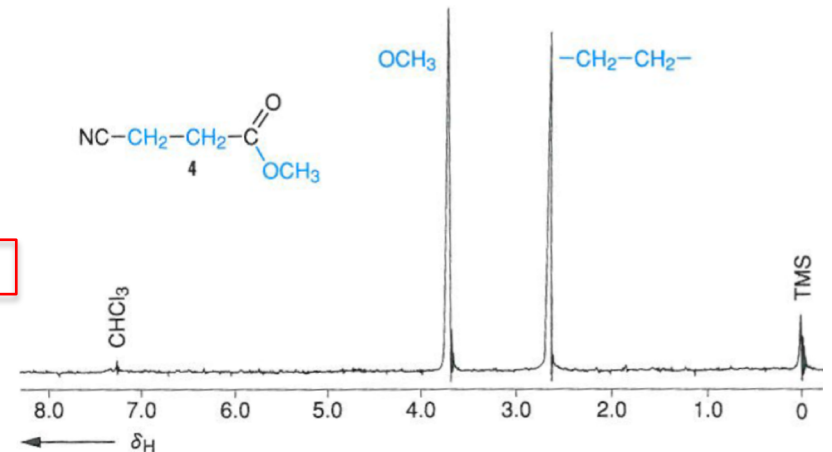
シグナルは $2nI+1$ 本に分裂する $\rightarrow I = 1/2$ の場合

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		1 (singlet)	1
1		2 (doublet)	1 : 1
2		3 (triplet)	1 : 2 : 1
3		4 (quartet, quadruplet)	1 : 3 : 3 : 1
4		5 (quintet, quintuplet)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5		6 (sextet)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6		7 (septet)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1
	0	1 (singlet)	1
	1	3 (triplet)	1 : 1 : 1
	2	5 (quintet, quintuplet)	1 : 2 : 3 : 2 : 1
	3	7 (septet)	1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1

($I = 1/2$ のとき)
分裂時の強度は
二項係数に
=

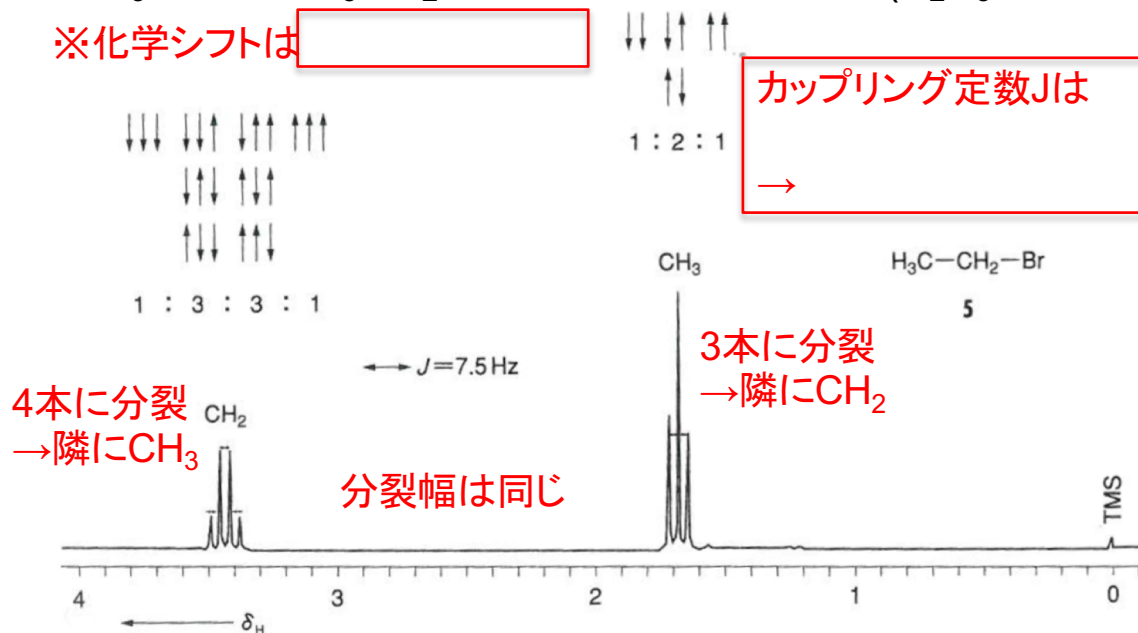
例外: 化学シフト等価な核は互いに分裂しない



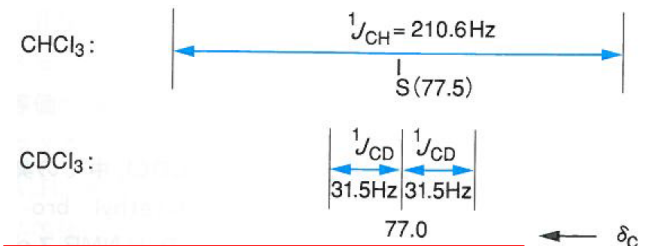
CDCl₃ 中での CH₃CH₂Br の ¹H NMR スペクトル (A₂B₃ スピン系)

※化学シフトは

カップリング定数 J は



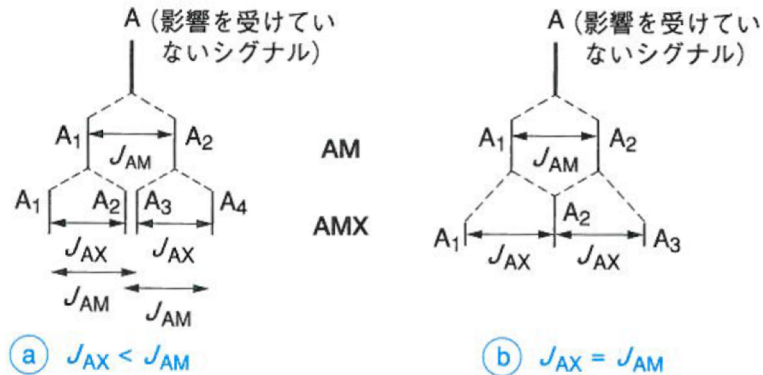
他の例: ¹³C 核と ¹H 核
または ²H 核との分裂



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

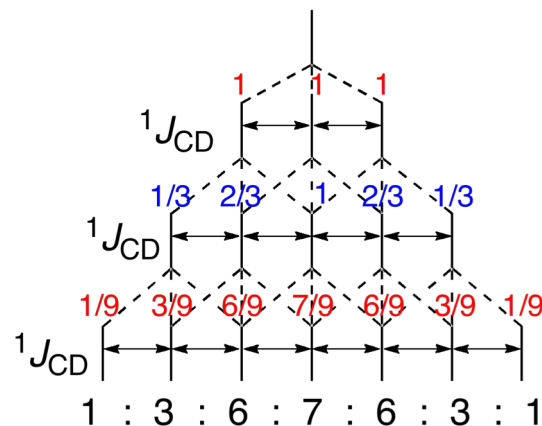
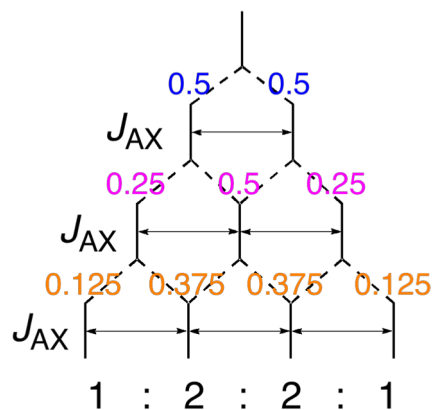
=

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

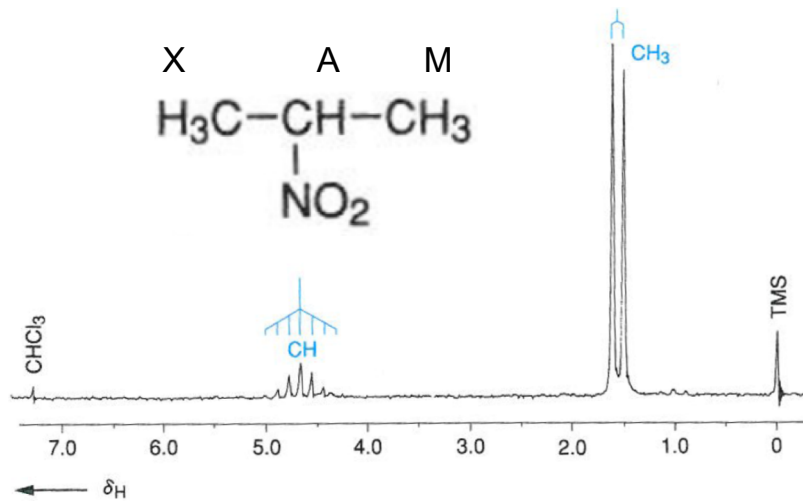
$PhCD_3$ における核スピン ^{13}C



※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



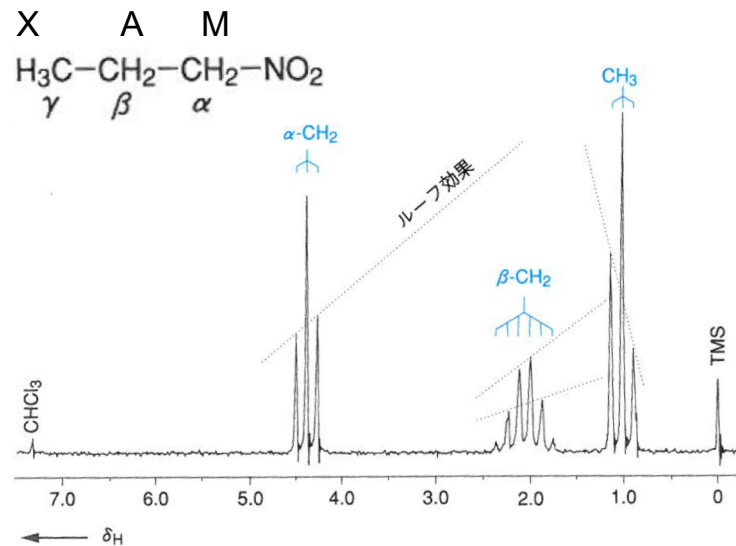
AM₃X₃系における核スピンAの分裂

Mの核n個あたりn+1個に分裂

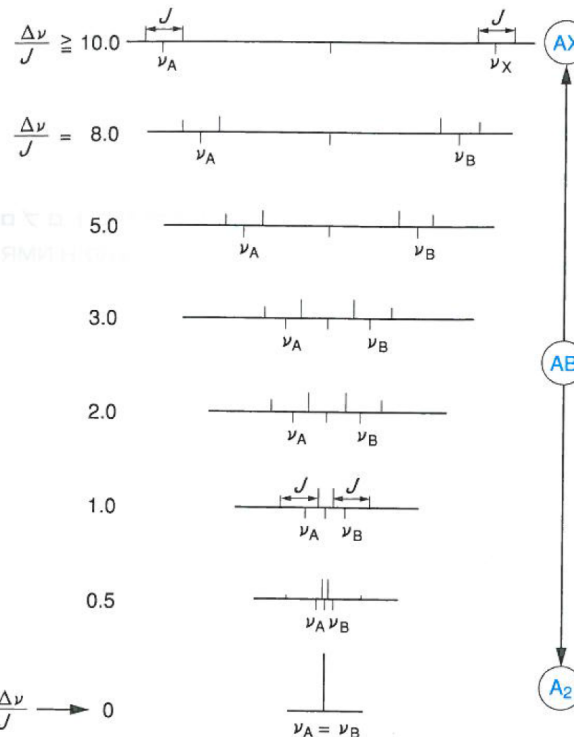
Xの核m個あたりm+1個に分裂

=

※



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
分裂はなくなる

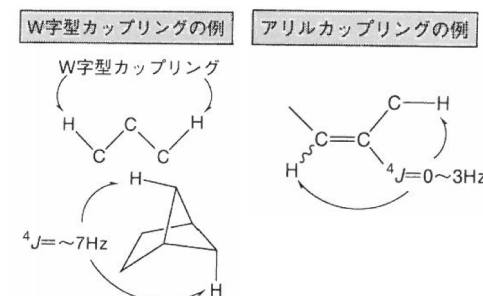
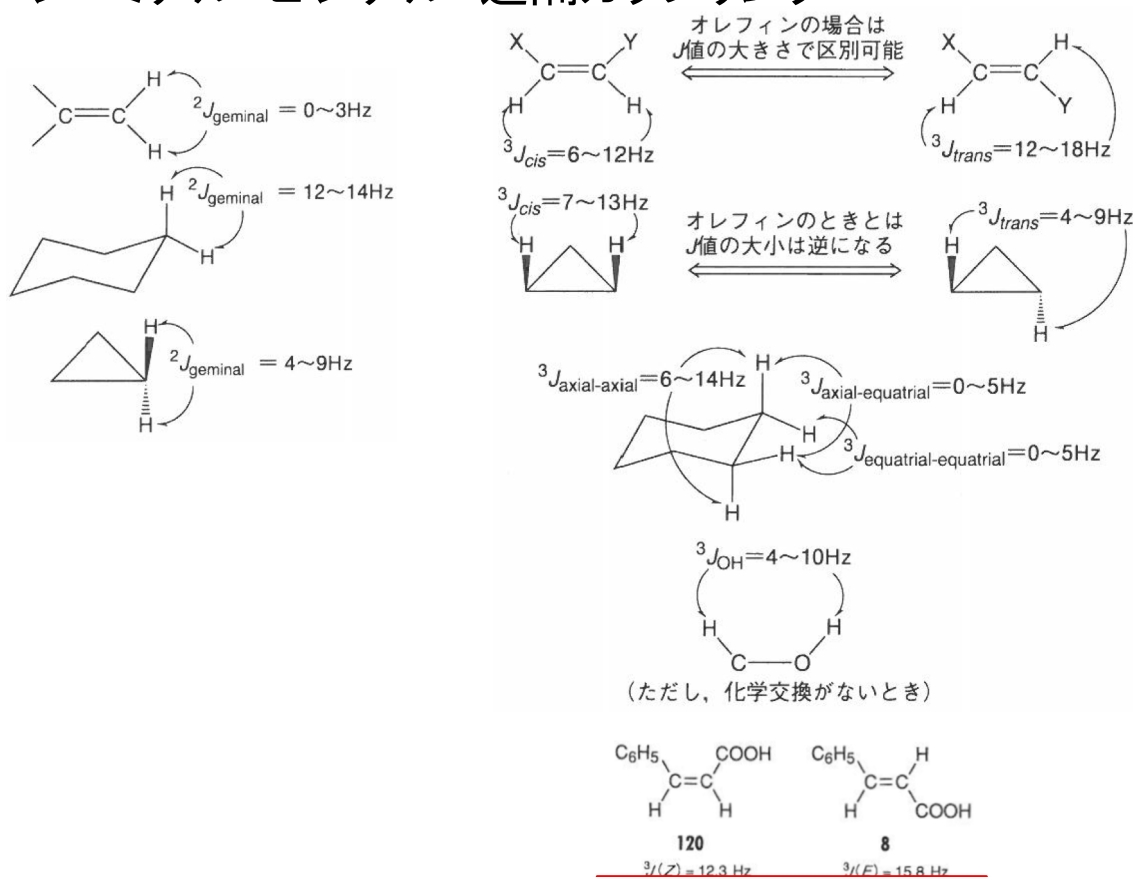
$$\frac{|\nu_A - \nu_M|}{J_{AM}} < \frac{|\nu_X - \nu_M|}{J_{XM}}$$

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

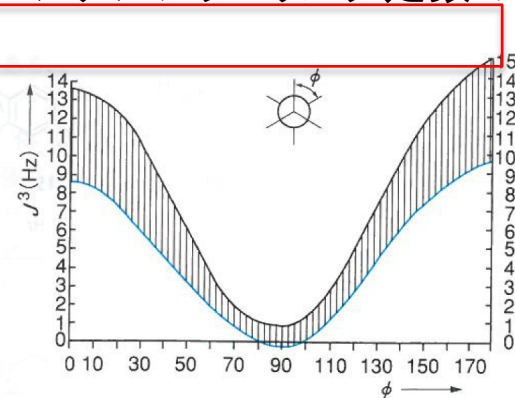


図 3.34 ビシナルカップリング定数³ J と二面角 ϕ の関係

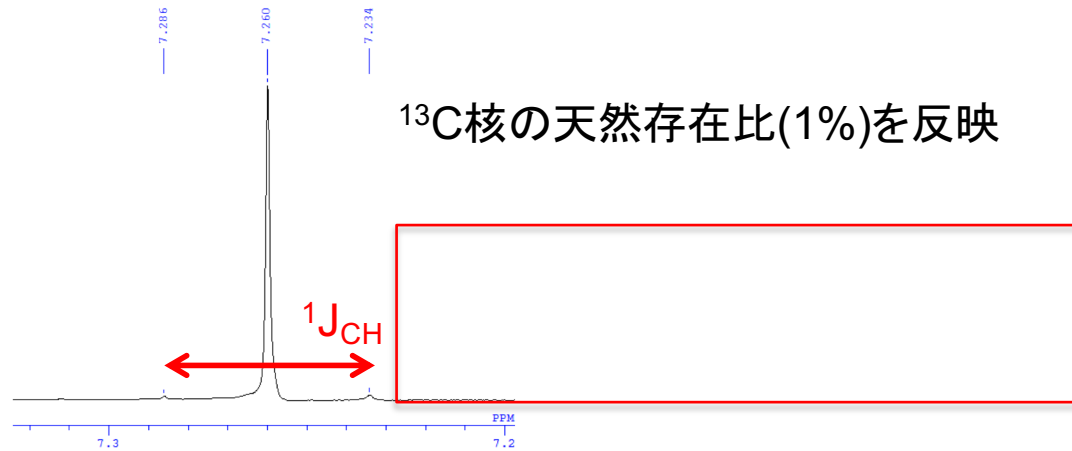
—: Karplus 曲線.

$${}_3J = \begin{cases} 8.5\cos^2\phi - 0.28 & (0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ) \\ 9.5\cos^2\phi - 0.28 & (90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ) \end{cases}$$

^1H と他の核のカップリング

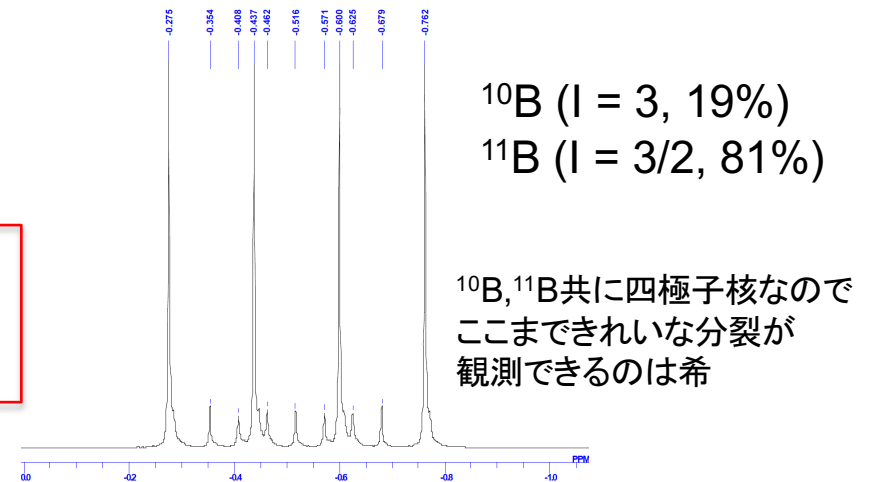
^{13}C とのカップリング

CHCl_3 の ^1H NMRスペクトル



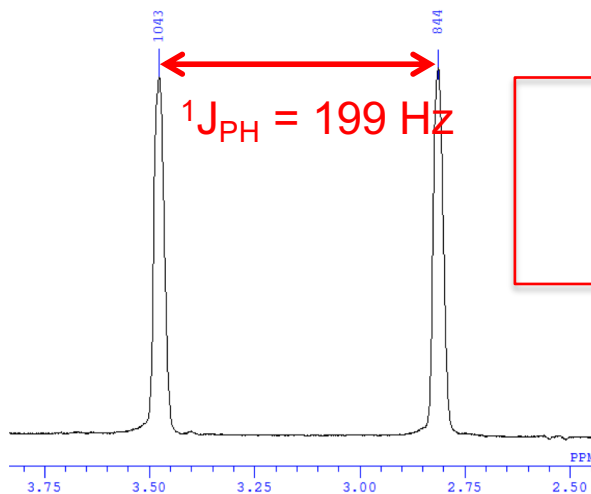
^{10}B および ^{11}B とのカップリング

LiBH_4 の ^1H NMRスペクトル

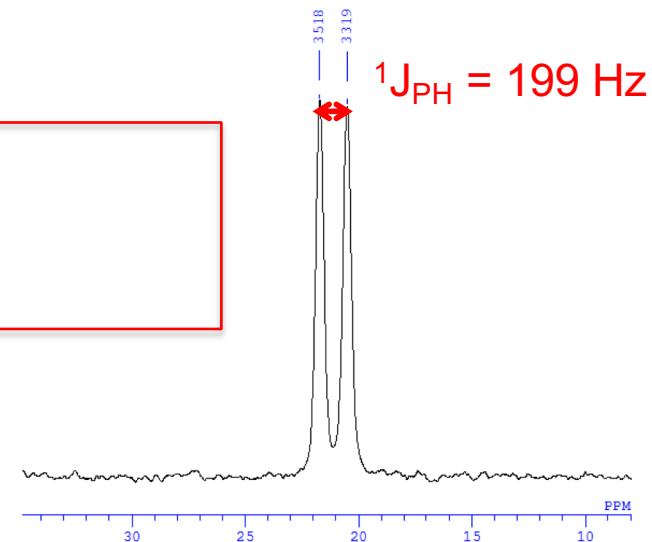


^{31}P とのカップリング

HP^tBu_2 の ^1H NMRスペクトル



HP^tBu_2 の ^{31}P NMRスペクトル

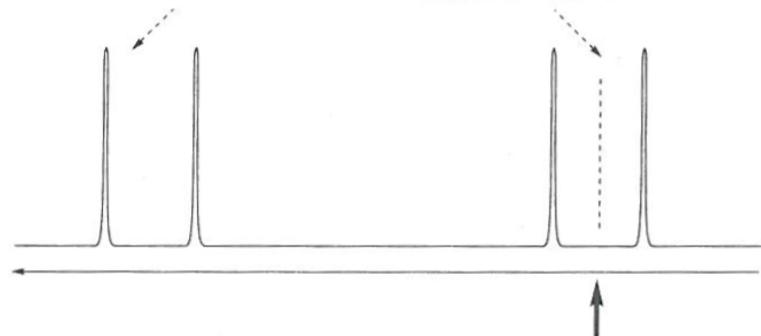


スピンドカップリング:カップリングを消す方法

選択的デカップリング

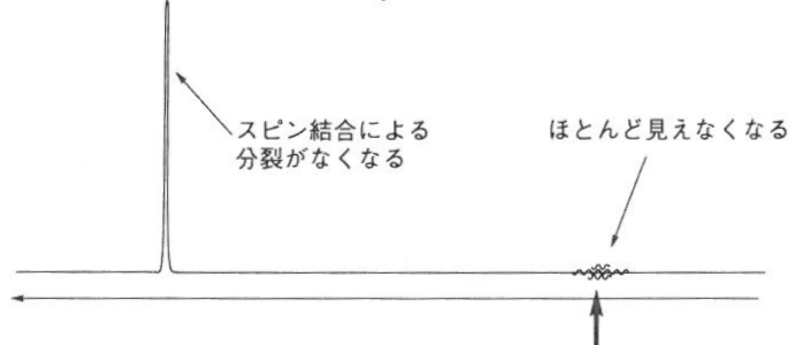


たしかにスピン-スピン結合しているか？



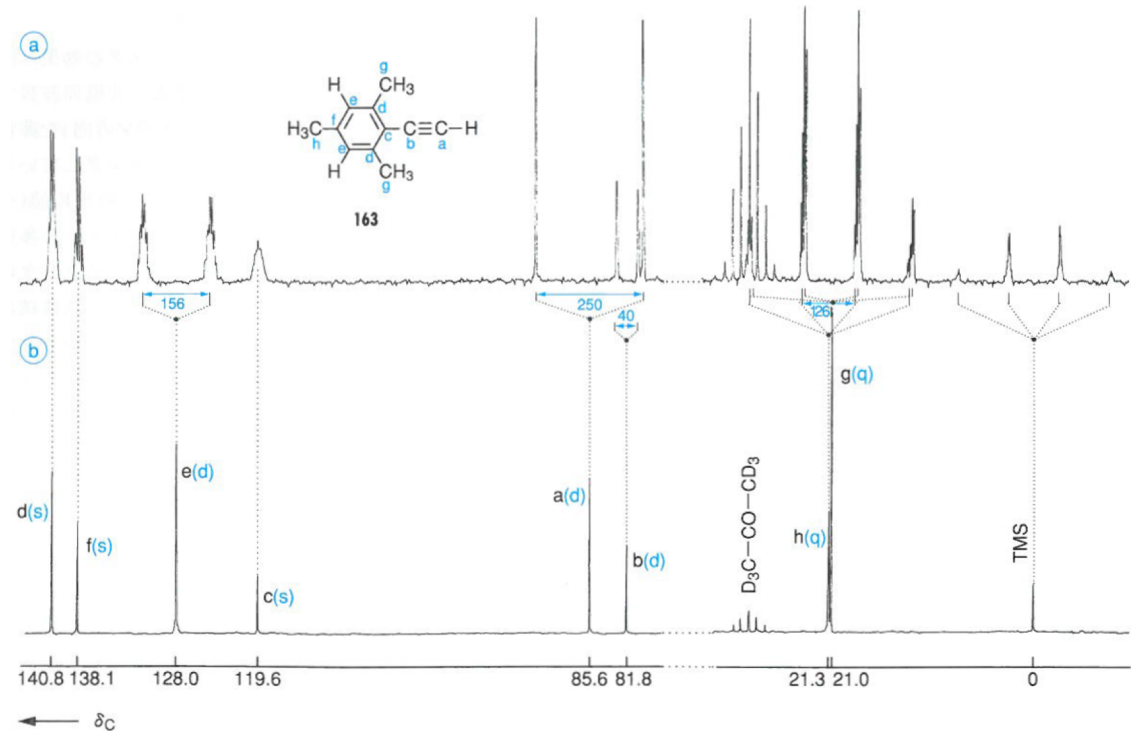
一方のシグナルの中心 (化学シフト) の位置を指定、デカップリングパワーを調整する

デカップリングすると



ラジオ波を当てたシグナルの核スピンは先にエネルギーを受け取るためこれ以上ラジオ波を吸収しなくなる

ブロードバンド(広帯域)デカップリング



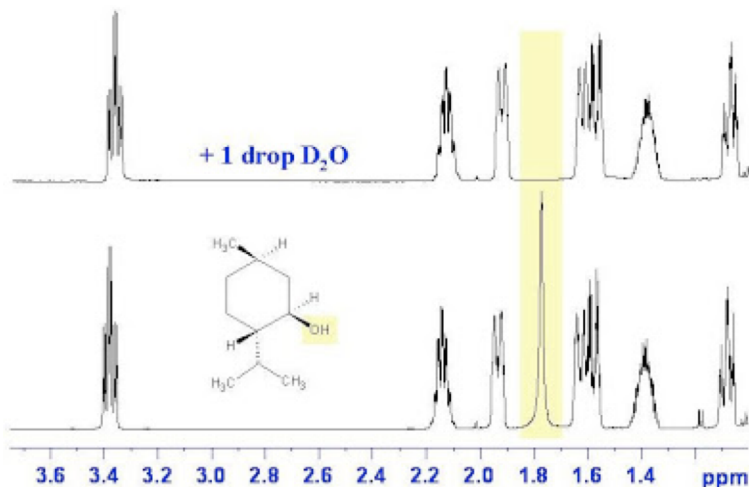
ブロードバンドデカップリングの利点

- (1) シグナルの本数が少なくなること
- (2) (nOeにより)シグナル強度が増すことでS/N比が大きくなって解析しやすくなる
(¹Hが結合した¹³Cのみ、4級はほとんど強度が増えない)

重水素化とシグナルの変化: プロトン交換と同位体シフト

酸性プロトンは重水の添加により交換が起こる

Partial ^1H NMR Spectrum of Menthol in CDCl_3



OHまたはNHプロトンがある場合に
重水を添加するとODやNDとなり

=

<http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.jp/2007/10/proton-nmr-assignment-tools-d2o-shake.html>

重水素が置換した核は軽水素が置換した核と化学シフトが異なる

^{13}C NMRスペクトル(^1H とのカップリングは見えていない)

